

27. 8. 2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 24 SEP 2004

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 2 月 1 9 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 4 2 7 5 2
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 0 4 2 7 5 2]

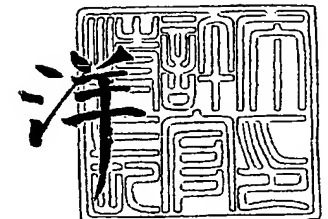
出 願 人 株 式 会 社 ニ コ ン
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 8 月 1 6 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 04-0091NK
【提出日】 平成16年 2月19日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 G03B 20/00
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 株式会社ニコン内
 【氏名】 國分 崇生
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 株式会社ニコン内
 【氏名】 石沢 均
【特許出願人】
 【識別番号】 000004112
 【氏名又は名称】 株式会社ニコン
【代理人】
 【識別番号】 100112427
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 藤本 芳洋
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 168687
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0016868

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

露光ビームでマスクを照明し、投影光学系を介して前記マスクのパターンを基板上に転写し、前記基板の表面と前記投影光学系との間に所定の液体を介在させた露光装置に使用される光学素子であって、

前記投影光学系の前記基板側の透過光学素子の表面に乾式成膜方法によって成膜された第 1 の膜と、

前記第 1 の膜の表面に湿式成膜方法によって酸化物膜が成膜された第 2 の膜とを備えることを特徴とする光学素子。

【請求項 2】

露光ビームでマスクを照明し、投影光学系を介して前記マスクのパターンを基板上に転写し、前記基板の表面と前記投影光学系との間に所定の液体を介在させた露光装置に使用される光学素子であって、

前記投影光学系の前記基板側の透過光学素子の表面に前記液体への溶解を防止するための湿式成膜方法によって成膜された酸化物溶解防止膜を備えることを特徴とする光学素子。

【請求項 3】

前記基板側の透過光学素子は、蛍石により形成されていることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 記載の光学素子。

【請求項 4】

前記第 1 の膜及び前記第 2 の膜は、二酸化珪素(SiO_2)膜であることを特徴とする請求項 2 または請求項 3 記載の光学素子。

【請求項 5】

露光ビームでマスクを照明し、前記マスクのパターンを投影光学系を介して基板上に転写し、前記基板の表面と前記投影光学系との間に所定の液体を介在させた露光装置であって、

前記投影光学系の前記基板側に請求項 1 乃至請求項 4 のいずれか一項に記載の光学素子を有することを特徴とする露光装置。

【請求項 6】

露光ビームでマスクを照明し、投影光学系を介して前記マスクのパターンを基板上に転写し、前記基板の表面と前記投影光学系との間に所定の液体を介在させた露光装置であって、

前記投影光学系の前記基板側の光学素子の表面に前記液体への溶解を防止するための湿式成膜方法によって成膜された酸化物溶解防止膜を備えることを特徴とする露光装置。

【請求項 7】

前記光学素子は、蛍石により形成されていることを特徴とする請求項 6 記載の露光装置。

【請求項 8】

前記酸化物溶解防止膜は、二酸化珪素(SiO_2)膜であることを特徴とする請求項 6 または請求項 7 記載の露光装置。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 光学素子及び露光装置

【技術分野】

【0001】

本発明は、例えば、半導体素子、撮像素子（CCD等）、液晶表示素子、又は薄膜磁気ヘッド等のデバイスを製造するためのリソグラフィ工程でマスクパターンを感光性の基板上に転写するために用いられる液浸法を用いた投影露光装置に使用される光学素子、及び該光学素子を用いた露光装置に関するものである。

【背景技術】

【0002】

半導体素子等を製造する際に、マスクとしてのレチクルのパターンの像を投影光学系を介して、感光性の基板としてのレジストが塗布されたウエハ（又はガラスプレート等）上の各ショット領域に転写する投影露光装置が使用されている。従来は投影露光装置として、ステップ・アンド・リピート方式の縮小投影型の露光装置（ステッパ）が多用されていたが、最近ではレチクルとウエハとを同期走査して露光を行うステップ・アンド・スキャン方式の投影露光装置も注目されている。

【0003】

投影露光装置に備えられている投影光学系の解像度は、使用する露光波長が短くなるほど、また投影光学系の開口数が高いほど高くなる。そのため、集積回路の微細化に伴い投影露光装置で使用される露光波長は年々短波長化しており、投影光学系の開口数も増大してきている。そして、現在主流の露光波長は、KrFエキシマレーザの248nmであるが、更に短波長のArFエキシマレーザの193nmも実用化されている。

【0004】

ところで露光光の短波長化に伴い所望の結像性能を確保しつつ露光に十分な光量を確保できる透過率を有する硝材は限定されていることから、投影光学系の下面とウエハ表面との間を水、又は有機溶媒等の液体で満たし、液体中での露光光の波長が、空気中の $1/n$ 倍（ n は液体の屈折率で通常1.2～1.6程度）になることを利用して解像度を向上する液浸型の投影露光装置が提案されている（例えば、特許文献1参照）。

【0005】

【特許文献1】 特開平10-303114号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

この液浸型の投影露光装置を、ステップ・アンド・リピート方式の投影露光装置として構成する場合には、投影光学系と液体とが接するために、液体と接した投影光学系の先端部が液体によって浸食される可能性があり、所望の光学性能が得られないという問題があった。

【0007】

また、液浸型の投影露光装置を、ステップ・アンド・スキャン方式の投影露光装置として構成する場合には、ウエハを移動させながら露光を行うため、ウエハを移動させている間も投影光学系とウエハとの間には液体が満たされている必要があり、投影光学系と液体とが接するために、液体と接した投影光学系の先端部が液体によって浸食され、所望の光学性能が得られないという問題があった。

【0008】

この発明の課題は、液浸法を適用した場合に、投影光学系の先端部が液体によって浸食されない光学素子及び該光学素子を備えた露光装置を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

請求項1記載の光学素子は、露光ビームでマスクを照明し、投影光学系を介して前記マスクのパターンを基板上に転写し、前記基板の表面と前記投影光学系との間に所定の液体

を介在させた露光装置に使用される光学素子であって、前記投影光学系の前記基板側の透過光学素子の表面に乾式成膜方法によって成膜された第1の膜と、前記第1の膜の表面に湿式成膜方法によって酸化物膜が成膜された第2の膜とを備えることを特徴とする。

【0010】

この請求項1記載の光学素子によれば、投影光学系の基板側の透過光学素子の表面に乾式成膜方法によって第1の膜が成膜され、成膜された第1の膜の表面に湿式成膜方法によって第2の膜である酸化物膜が成膜されている。従って、透過光学素子が滑らかに研磨された表面を有する蛍石により形成されている場合においても、第1の膜が乾式成膜方法によって成膜されるため、第1の膜を透過光学素子に密着させることができる。また、第1の膜を透過光学素子と第2の膜とを密着させる密着力強化層として機能させることができる。

【0011】

また、第2の膜が高い均質性と空孔に対する高い埋め込み性を特徴とする湿式成膜方法により成膜されているため、第1の膜の空孔へ第2の膜が入り込んで空孔が無くなるので、基板の表面と投影光学系との間に介在させた所定の液体の透過光学素子への浸透及び侵食を防止することができ、投影光学系の光学性能を維持することができる。従って、この透過光学素子を液浸型の露光装置に用いた場合、第1の膜及び第2の膜が透過光学素子から剥離することがなく、液体により透過光学素子が溶解することがないため、露光装置の性能を維持することができる。また、透過光学素子を頻繁に交換する必要がなくなるため、露光装置のスループットを高く維持することができる。

【0012】

また、請求項2記載の光学素子は、露光ビームでマスクを照明し、投影光学系を介して前記マスクのパターンを基板上に転写し、前記基板の表面と前記投影光学系との間に所定の液体を介在させた露光装置に使用される光学素子であって、前記投影光学系の前記基板側の透過光学素子の表面に前記液体への溶解を防止するための湿式成膜方法によって成膜された酸化物溶解防止膜を備えることを特徴とする。

【0013】

この請求項2記載の光学素子によれば、投影光学系の基板側の透過光学素子の表面に液体への溶解を防止するための酸化物溶解防止膜が高い均質性と空孔に対する高い埋め込み性を特徴とする湿式成膜方法により成膜されているため、基板の表面と投影光学系との間に介在させた所定の液体の透過光学素子への浸透及び侵食を防止することができ、投影光学系の光学性能を維持することができる。従って、この透過光学素子を液浸型の露光装置に用いた場合、液体により透過光学素子が溶解することがないため、露光装置の性能を維持することができる。また、透過光学素子を頻繁に交換する必要がなくなるため、露光装置のスループットを高く維持することができる。

【0014】

なお、透過光学素子が滑らかに研磨された表面を有する蛍石により形成されている場合には、透過光学素子と酸化物溶解防止膜との密着力を向上させるために、投影光学系の光学性能を劣化させない程度に透過光学素子の表面を粗くして透過光学素子の表面積を増大させる表面処理を透過光学素子に施すことが望ましい。

【0015】

また、請求項3記載の光学素子は、前記基板側の透過光学素子が蛍石により形成されていることを特徴とする。この請求項3記載の光学素子によれば、投影光学系の基板側の透過光学素子が蛍石により形成されているが、第1の膜が乾式成膜方法によって成膜されているため、第1の膜を透過光学素子に密着させることができる。また、第2の膜が高い均質性と空孔に対する高い埋め込み性を特徴とする湿式成膜方法により成膜されているため、第1の膜の空孔へ第2の膜が入り込んで空孔が無くなるので、基板の表面と投影光学系との間に介在させた所定の液体の透過光学素子への浸透及び侵食を防止することができる。従って、この透過光学素子を液浸型の露光装置に用いた場合、第1の膜及び第2の膜が透過光学素子から剥離することがなく、液体により透過光学素子が溶解することがない。

め、露光装置の性能を維持することができる。

【0016】

また、請求項4記載の光学素子は、前記第1の膜及び前記第2の膜が二酸化珪素(SiO_2)膜であることを特徴とする。この請求項4記載の光学素子によれば、第1の膜と第2の膜が二酸化珪素(SiO_2)膜であるため、乾式成膜方法により成膜された第1の膜と湿式成膜により成膜された第2の膜との結合力が強化され、第1の膜と第2の膜とをより強固に密着させることができる。従って、この透過光学素子を液浸型の露光装置に用いた場合、第1の膜及び第2の膜が剥離することがなく、液体が透過光学素子を溶解することがないため、露光装置の性能を維持することができる。また、透過光学素子を頻繁に交換する必要がなくなるため、露光装置のスループットを高く維持することができる。

【0017】

また、請求項5記載の露光装置は、露光ビームでマスクを照明し、前記マスクのパターンを投影光学系を介して基板上に転写し、前記基板の表面と前記投影光学系との間に所定の液体を介在させた露光装置であって、前記投影光学系の前記基板側に請求項1乃至請求項4のいずれか一項に記載の光学素子を有することを特徴とする。

【0018】

この請求項5記載の露光装置によれば、投影光学系の基板側の透過光学素子に成膜されている第1の膜及び第2の膜が透過光学素子から剥離することがなく、投影光学系の先端部と基板との間に満たされた液体により透過光学素子が溶解することがないため、投影光学系の光学性能を維持することができ、最適な状態で露光を続けることができる。また、透過光学素子を頻繁に交換する必要がなくなるため、露光装置のスループットを高く維持することができる。

【0019】

また、請求項6記載の露光装置は、露光ビームでマスクを照明し、投影光学系を介して前記マスクのパターンを基板上に転写し、前記基板の表面と前記投影光学系との間に所定の液体を介在させた露光装置であって、前記投影光学系の前記基板側の光学素子の表面に前記液体への溶解を防止するための湿式成膜方法によって成膜された酸化物溶解防止膜を備えることを特徴とする。

【0020】

また、請求項7記載の露光装置は、前記光学素子が蛍石により形成されていることを特徴とする。

【0021】

また、請求項8記載の露光装置は、前記酸化物溶解防止膜が二酸化珪素(SiO_2)膜であることを特徴とする。

【0022】

この請求項6～請求項8記載の露光装置によれば、投影光学系の基板側の透過光学素子の表面に液体への溶解を防止するための酸化物溶解防止膜が高い均質性と空孔に対する高い埋め込み性を特徴とする湿式成膜方法により成膜されているため、基板の表面と投影光学系との間に介在させた所定の液体の透過光学素子への浸透及び侵食を防止することができ、投影光学系の光学性能を維持することができる。従って、液体により透過光学素子が溶解することがないため、露光装置の性能を維持することができる。また、透過光学素子を頻繁に交換する必要がなくなるため、露光装置のスループットを高く維持することができる。

【0023】

なお、透過光学素子が滑らかに研磨された表面を有する蛍石により形成されている場合には、透過光学素子と酸化物溶解防止膜との密着力を向上させるために、投影光学系の光学性能を劣化させない程度に透過光学素子の表面を粗くして透過光学素子の表面積を増大させる表面処理を透過光学素子に施すことが望ましい。

【発明の効果】

【0024】

この発明の光学素子によれば、投影光学系の基板側の透過光学素子の表面に乾式成膜方法によって第1の膜が成膜され、成膜された第1の膜の表面に湿式成膜方法によって第2の膜である酸化膜が成膜されている。従って、透過光学素子が滑らかに研磨された表面を有する蛍石により形成されている場合においても、第1の膜が乾式成膜方法により成膜されているため、第1の膜を透過光学素子に密着させることができる。また、第1の膜を透過光学素子と第2の膜とを密着させる密着力強化層として機能させることができる。

【0025】

また、第2の膜が高い均質性と空孔に対する高い埋め込み性を特徴とする湿式成膜方法により成膜されているため、第1の膜の空孔へ第2の膜が入り込んで空孔が無くなるので、基板の表面と投影光学系との間に介在させた所定の液体の透過光学素子への浸透及び侵食を防止することができ、投影光学系の光学性能を維持することができる。従って、この透過光学素子を液浸型の露光装置に用いた場合、第1の膜及び第2の膜が透過光学素子から剥離することがなく、液体により透過光学素子が溶解することがないため、露光装置の性能を維持することができる。また、透過光学素子を頻繁に交換する必要がなくなるため、露光装置のスループットを高く維持することができる。

【0026】

また、この発明の露光装置によれば、投影光学系の基板側の透過光学素子に成膜されている第1の膜及び第2の膜が透過光学素子から剥離することがなく、投影光学系の先端部と基板との間に満たされた液体により透過光学素子が溶解することがないため、投影光学系の光学性能を維持することができ、最適な状態で露光を続けることができる。また、透過光学素子を頻繁に交換する必要がなくなるため、露光装置のスループットを高く維持することができる。

【0027】

また、この発明の露光装置によれば、投影光学系の基板側の透過光学素子の表面に液体への溶解を防止するための酸化膜溶解防止膜が高い均質性と空孔に対する高い埋め込み性を特徴とする湿式成膜方法により成膜されているため、基板の表面と投影光学系との間に介在させた所定の液体の透過光学素子への浸透及び侵食を防止することができ、投影光学系の光学性能を維持することができる。従って、液体により透過光学素子が溶解することがないため、露光装置の性能を維持することができる。また、透過光学素子を頻繁に交換する必要がなくなるため、露光装置のスループットを高く維持することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0028】

以下、図面を参照して、この発明の第1の実施の形態にかかる投影露光装置の説明を行う。図1は、第1の実施の形態にかかるステップ・アンド・リピート方式の投影露光装置の概略構成を示す図である。また、以下の説明においては、図1中に示すXYZ直交座標系を設定し、このXYZ直交座標系を参照しつつ各部材の位置関係について説明する。XYZ直交座標系は、X軸及びY軸がウエハWに対して平行となるよう設定され、Z軸がウエハWに対して直交する方向に設定されている。図中のXYZ座標系は、実際にはXY平面が水平面に平行な面に設定され、Z軸が鉛直上方向に設定される。

【0029】

この実施の形態にかかる投影露光装置は、図1に示すように、露光光源であるArFエキシマレーザ光源を含み、オブティカル・インテグレータ（ホモジナイザー）、視野絞り、コンデンサレンズ等から構成される照明光学系1を備えている。光源から射出された波長193nmの紫外パルス光よりなる露光光（露光ビーム）ILは、照明光学系1を通過し、レチクル（マスク）Rに設けられたパターンを照明する。レチクルRを通過した光は、両側（又はウエハW側に片側）テレセントリックな投影光学系PLを介して、フォトリジストが塗布されたウエハ（基板）W上の露光領域に所定の投影倍率 β （例えば、 β は1/4、1/5等）で縮小投影露光する。

【0030】

なお、露光光ILとしては、KrFエキシマレーザ光（波長248nm）、F₂レーザ

光（波長 157 nm）や水銀ランプの i 線（波長 365 nm）等を使用してもよい。

【0031】

また、レチクル R はレチクルステージ RST 上に保持され、レチクルステージ RST には X 方向、Y 方向及び回転方向にレチクル R を微動させる機構が組み込まれている。レチクルステージ RST の X 方向、Y 方向及び回転方向の位置は、レチクルレーザ干渉計（図示せず）によってリアルタイムに計測、且つ制御されている。

【0032】

また、ウエハ W はウエハホルダ（図示せず）を介して Z ステージ 9 上に固定されている。Z ステージ 9 は、投影光学系 PL の像面と実質的に平行な XY 平面に沿って移動する XY ステージ 10 上に固定されており、ウエハ W のフォーカス位置（Z 方向の位置）及び傾斜角を制御する。Z ステージ 9 の X 方向、Y 方向及び回転方向の位置は、Z ステージ 9 上に位置する移動鏡 12 を用いたウエハレーザ干渉計 13 によってリアルタイムに計測、且つ制御されている。また、XY ステージ 10 は、ベース 11 上に載置されており、ウエハ W の X 方向、Y 方向及び回転方向を制御する。

【0033】

この投影露光装置に備えられている主制御系 14 は、レチクルレーザ干渉計により計測された計測値に基づいてレチクル R の X 方向、Y 方向及び回転方向の位置の調整を行なう。即ち、主制御系 14 は、レチクルステージ RST に組み込まれている機構に制御信号を送信し、レチクルステージ RST を微動させることによりレチクル R の位置調整を行なう。

【0034】

また、主制御系 14 は、オートフォーカス方式及びオートレベリング方式によりウエハ W 上の表面を投影光学系 PL の像面に合わせ込むため、ウエハ W のフォーカス位置（Z 方向の位置）及び傾斜角の調整を行なう。即ち、主制御系 14 は、ウエハステージ駆動系 15 に制御信号を送信し、ウエハステージ駆動系 15 により Z ステージ 9 を駆動させることによりウエハ W のフォーカス位置及び傾斜角の調整を行なう。更に、主制御系 14 は、ウエハレーザ干渉計 13 により計測された計測値に基づいてウエハ W の X 方向、Y 方向及び回転方向の位置の調整を行なう。即ち、主制御系 14 は、ウエハステージ駆動系 15 に制御信号を送信し、ウエハステージ駆動系 15 により XY ステージ 10 を駆動させることによりウエハ W の X 方向、Y 方向及び回転方向の位置調整を行なう。

【0035】

露光時には、主制御系 14 は、ウエハステージ駆動系 15 に制御信号を送信し、ウエハステージ駆動系 15 により XY ステージ 10 を駆動させることによりウエハ W 上の各ショット領域を順次露光位置にステップ移動させる。即ち、ステップ・アンド・リピート方式によりレチクル R のパターン像をウエハ W 上に露光する動作を繰り返す。

【0036】

この投影露光装置においては、露光波長を実質的に短くし、且つ解像度を向上させるために液浸法が適用されている。ここで、液浸法を適用した液浸型の投影露光装置においては、少なくともレチクル R のパターン像をウエハ W 上に転写している間は、ウエハ W の表面と投影光学系 PL のウエハ W 側の透過光学素子 4 との間に所定の液体 7 が満たされている。投影光学系 PL は、投影光学系 PL を構成する石英または蛍石により形成された複数の光学素子を収納する鏡筒 3 を備えている。この投影光学系 PL においては、最もウエハ W 側の透過光学素子 4 が蛍石により形成されており、透過光学素子 4 の表面（ウエハ W 側の先端部 4A 及びテーパ面 4B（図 2 参照））のみが液体 7 と接触するように構成されている。これによって、金属からなる鏡筒 3 の腐食等が防止されている。

【0037】

ここで、透過光学素子 4 の基材は蛍石であり、透過光学素子 4 のウエハ W 側の先端部 4A、即ち露光光が透過する部分には、第 1 の膜として二酸化珪素 (SiO_2) 膜が乾式成膜方法であるスパッタリング法により成膜されている。また、第 1 の膜の表面には、第 2 の膜として二酸化珪素 (SiO_2) 膜が湿式成膜方法であるスピコートにより成膜されている。

【0038】

また、透過光学素子4のテーパー面4B、即ち露光光が透過しない部分は、その表面の粗さ及び表面積を増大させるために例えば#2000の砥石で磨かれており、砥石で磨かれることにより表面処理を施されたテーパー面4Bには、酸化物溶解防止膜として二酸化珪素(SiO_2)膜が湿式成膜方法であるスピコートにより成膜されている。

【0039】

また、液体7としては、半導体製造工場等で容易に大量に入手できる純水が使用されている。なお、純水は不純物の含有量が極めて低いため、ウエハWの表面を洗浄する作用が期待できる。

【0040】

図2は、投影光学系PLの透過光学素子4のウエハW側の先端部4A及びテーパー面4B並びにウエハWと、そのウエハW側の先端部4A及びテーパー面4BをX方向に挟む2対の排出ノズル及び流入ノズルとの位置関係を示す図である。また、図3は、投影光学系PLの透過光学素子4のウエハW側の先端部4A及びテーパー面4Bと、そのウエハW側の先端部4A及びテーパー面4BをY方向に挟む2対の排出ノズル及び流入ノズルとの位置関係を示す図である。この実施の形態にかかる投影露光装置は、液体7の供給を制御する液体供給装置5及び液体7の排出を制御する液体回収装置6を備えている。

【0041】

液体供給装置5は、液体7のタンク（図示せず）、加圧ポンプ（図示せず）、温度制御装置（図示せず）等により構成されている。また、液体供給装置5には、図2に示すように、供給管21を介してウエハW側の先端部4A及びテーパー面4Bの+X方向側に細い先端部を有する排出ノズル21aが、供給管22を介してウエハW側の先端部4A及びテーパー面4Bの-X方向側に細い先端部を有する排出ノズル22aが接続されている。また、液体供給装置5には、図3に示すように、供給管27を介してウエハW側の先端部4A及びテーパー面4Bの+Y方向側に細い先端部を有する排出ノズル27aが、供給管28を介してウエハW側の先端部4A及びテーパー面4Bの-Y方向側に細い先端部を有する排出ノズル28aが接続されている。液体供給装置5は、温度制御装置により液体7の温度を調整し、排出ノズル21a、22a、27a、28aの中の少なくとも1つの排出ノズルより、供給管21、22、27、28の中の少なくとも1つの供給管を介して温度調整された液体7をウエハW上に供給する。なお、液体7の温度は、温度制御装置により、例えばこの実施の形態にかかる投影露光装置が収納されているチャンバ内の温度と同程度に設定される。

【0042】

液体回収装置6は、液体7のタンク（図示せず）、吸引ポンプ（図示せず）等により構成されている。また、液体回収装置6には、図2に示すように、回収管23を介してテーパー面4Bの-X方向側に広い先端部を有する流入ノズル23a、23bが、回収管24を介してテーパー面4Bの+X方向側に広い先端部を有する流入ノズル24a、24bが接続されている。なお、流入ノズル23a、23b、24a、24bは、ウエハW側の先端部4Aの中心を通りX軸に平行な軸に対して扇状に開いた形で配置されている。また、液体回収装置6には、図3に示すように、回収管29を介してテーパー面4Bの-Y方向側に広い先端部を有する流入ノズル29a、29bが、回収管30を介してテーパー面4Bの+Y方向側に広い先端部を有する流入ノズル30a、30bが接続されている。なお、流入ノズル29a、29b、30a、30bは、ウエハW側の先端部4Aの中心を通りY軸に平行な軸に対して扇状に開いた形で配置されている。

【0043】

液体回収装置6は、流入ノズル23a及び23b、24a及び24b、29a及び29b、30a及び30bの中の少なくとも1つの流入ノズルより、回収管23、24、29、30の中の少なくとも1つの回収管を介して液体7をウエハW上から回収する。

【0044】

次に、液体7の供給及び回収方法について説明する。図2において、実線で示す矢印2

5 A の方向（-X 方向）にウエハ W をステップ移動させる際には、液体供給装置 5 は、供給管 21 及び排出ノズル 21 a を介して透過光学素子 4 のウエハ W 側の先端部 4 A 及びテーパ面 4 B とウエハ W との間に液体 7 を供給する。液体回収装置 6 は、回収管 23 及び流入ノズル 23 a, 23 b を介してウエハ W 上から液体供給装置 5 によりウエハ W 側の先端部 4 A 及びテーパ面 4 B とウエハ W との間に供給された液体 7 を回収する。この場合においては、液体 7 はウエハ W 上を矢印 25 B の方向（-X 方向）に流れており、ウエハ W と透過光学素子 4 との間は液体 7 により安定に満たされている。

【0045】

一方、図 2 において、鎖線で示す矢印 26 A の方向（+X 方向）にウエハ W をステップ移動させる際には、液体供給装置 5 は、供給管 22 及び排出ノズル 22 a を介して透過光学素子 4 のウエハ W 側の先端部 4 A 及びテーパ面 4 B とウエハ W との間に液体 7 を供給する。液体回収装置 6 は、回収管 24 及び流入ノズル 24 a, 24 b を介して、液体供給装置 5 によりウエハ W 側の先端部 4 A 及びテーパ面 4 B とウエハ W との間に供給された液体 7 を回収する。この場合においては、液体 7 はウエハ W 上を矢印 26 B の方向（+X 方向）に流れており、ウエハ W と透過光学素子 4 との間は液体 7 により安定に満たされている。

【0046】

また、ウエハ W を Y 方向にステップ移動させる際には、Y 方向から液体 7 の供給及び回収を行なう。即ち、図 3 において、実線で示す矢印 31 A の方向（-Y 方向）にウエハ W をステップ移動させる際には、液体供給装置 5 は、供給管 27 及び排出ノズル 27 a を介して、液体 7 を供給する。液体回収装置 6 は、回収管 29 及び流入ノズル 29 a, 29 b を介して、液体供給装置 5 によりウエハ W 側の先端部 4 A 及びテーパ面 4 B とウエハ W との間に供給された液体 7 を回収する。この場合においては、露光領域上を矢印 31 B の方向（-Y 方向）に流れており、ウエハ W と透過光学素子 4 との間は液体 7 により安定に満たされている。

【0047】

また、ウエハ W を +Y 方向にステップ移動させる際には、液体供給装置 5 は、供給管 28 及び排出ノズル 28 a を介して、液体 7 を供給する。液体回収装置 6 は、回収管 30 及び流入ノズル 30 a, 30 b を介して、液体供給装置 5 によりウエハ W 側の先端部 4 A とウエハ W との間に供給された液体 7 を回収する。この場合においては、液体 7 は、露光領域上を +Y 方向に流れており、ウエハ W と透過光学素子 4 との間は液体 7 により安定に満たされている。

【0048】

なお、X 方向または Y 方向から液体 7 の供給及び回収を行うノズルだけでなく、例えば斜めの方向から液体 7 の供給及び回収を行うためのノズルを設けてもよい。

【0049】

次に、液体 7 の供給量及び回収量の制御方法について説明する。図 4 は、投影光学系 P L を構成する透過光学素子 4 とウエハ W の間に液体 7 を供給及び回収している状態を示す図である。図 4 に示すように、ウエハ W が矢印 25 A の方向（-X 方向）に移動している場合において、排出ノズル 21 a より供給された液体 7 は、矢印 25 B の方向（-X 方向）に流れ、流入ノズル 23 a, 23 b により回収される。ウエハ W が移動中であっても透過光学素子 4 とウエハ W との間に充填される液体 7 の量を一定に保つため、液体 7 の供給量と回収量とを等しくする。また、XY ステージ 10（ウエハ W）の移動速度に基づいて液体 7 の供給量及び回収量を調整することにより、液体 7 は透過光学素子 4 とウエハ W との間に常時満たされる。

【0050】

この第 1 の実施の形態にかかる投影露光装置によれば、投影光学系の最もウエハ側の透過光学素子のウエハ W 側の先端部に第 1 の膜として二酸化珪素 (SiO_2) 膜がスパッタリング法により成膜されている。また、第 1 の膜の表面には、第 2 の膜として二酸化珪素 (SiO_2) 膜がスピコートにより成膜されている。従って、蛍石により形成されている透過光学素

子に第1の膜を密着させることができ、第1の膜を透過光学素子と第2の膜とを密着させる密着力強化層として機能させることができる。

【0051】

また、第2の膜が高い均質性と空孔に対する高い埋め込み性を特徴とする湿式成膜方法により成膜されているため、第1の膜の空孔へ第2の膜が入り込んで空孔が無くなるので、ウエハ表面と投影光学系との間に介在させている液体の透過光学素子への浸透及び浸食を防止することができ、投影光学系の光学性能を維持することができる。また、第1の膜と第2の膜とが二酸化珪素(SiO_2)膜であるため、スパッタリング法により成膜された第1の膜とスピコートにより成膜された第2の膜との結合力が強化され、第1の膜と第2の膜とをより強固に密着させることができる。従って、第1の膜及び第2の膜が透過光学素子から剥離することなく、液体により透過光学素子が溶解することがないため、露光装置の性能を維持することができる。また、透過光学素子を頻繁に交換する必要がなくなるため、露光装置のスループットを高く維持することができる。

【0052】

また、投影光学系の最もウエハ側の透過光学素子のテーパー面はその表面の粗さ及び面積を増大させるために例えば $\#2000$ の砥石で磨かれており、そのテーパー面には酸化物溶解防止膜として二酸化珪素(SiO_2)膜がスピコートにより成膜されている。酸化物溶解防止膜が高い均質性と空孔に対する高い埋め込み性を特徴とする湿式成膜方法により成膜されているため、液体の透過光学素子への浸透及び浸食を防止することができ、投影光学系の光学性能を維持することができる。従って、液体により透過光学素子が溶解することがないため、露光装置の性能を維持することができる。また、透過光学素子を頻繁に交換する必要がなくなるため、露光装置のスループットを高く維持することができる。

【0053】

また、波長が 200 nm 程度の露光光に対する純水の屈折率 n は約 1.44 であり、波長 193 nm であるArFエキシマレーザ光は、ウエハW上において $1/n$ 、即ち 134 nm に短波長化されるため、高い解像度を得ることができる。

【0054】

また、この第1の実施の形態にかかる投影露光装置によれば、X方向及びY方向に互いに反転した2対の排出ノズルと流入ノズルとを備えているため、ウエハを+X方向、-X方向、+Y方向または-Y方向に移動する場合においても、ウエハと光学素子との間を液体により安定に満たし続けることができる。

【0055】

また、液体がウエハ上を流れるため、ウエハ上に異物が付着している場合であっても、その異物を液体により流し去ることができる。また、液体が液体供給装置により所定の温度に調整されているため、ウエハ表面の温度も一定となり、露光の際に生じるウエハの熱膨張による重ね合わせ精度の低下を防止することができる。従って、EGA（エンハンスド・グローバル・アライメント）方式のアライメントのように、アライメントと露光とに時間差のある場合であっても、ウエハの熱膨張による重ね合わせ精度の低下を防ぐことができる。

【0056】

また、この第1の実施の形態にかかる投影露光装置によれば、ウエハを移動させる方向と同一の方向に液体が流れているため、異物や熱を吸収した液体を透過光学素子の表面の直下の露光領域上に滞留させることなく液体回収装置により回収することができる。

【0057】

なお、この第1の実施の形態にかかる投影露光装置においては、透過光学素子4のウエハW側の先端部4A、即ち露光光が透過する部分に乾式成膜方法により第1の膜として二酸化珪素(SiO_2)膜を成膜して、第1の膜の表面に湿式成膜方法により第2の膜として二酸化珪素(SiO_2)膜を成膜しているが、透過光学素子4のウエハ側の先端部4Aに湿式成膜方法のみにより酸化物溶解防止膜として二酸化珪素(SiO_2)膜を成膜するようにしてもよい。この場合には、透過光学素子4と酸化物溶解防止膜との密着力を向上させるために、透過

光学素子 4 の先端部 4 A に投影光学系 P L の光学性能が劣化しない程度の表面処理を施す。即ち、先端部 4 A の表面を例えば # 2000 の砥石で磨くなどして先端部 4 A の粗さ及び表面積を増大させる。

【0058】

また、この第 1 の実施の形態にかかる投影露光装置においては、透過光学素子 4 のテーパー面 4 B、即ち露光光が透過しない部分に湿式成膜方法のみにより酸化物溶解防止膜として二酸化珪素(SiO_2)膜を成膜しているが、テーパー面 4 B に乾式成膜方法により第 1 の膜として二酸化珪素(SiO_2)膜を成膜して、第 1 の膜の表面に湿式成膜方法により第 2 の膜として二酸化珪素(SiO_2)膜を成膜してもよい。

【0059】

次に、図面を参照して、本発明の第 2 の実施の形態にかかる投影露光装置について説明する。図 5 は、第 2 の実施の形態にかかるステップ・アンド・スキャン方式の投影露光装置の投影光学系 P L A の下部、液体供給装置 5 及び液体回収装置 6 等を示す正面図である。また、以下の説明においては、図 5 中に示す X Y Z 直交座標系を設定し、この X Y Z 直交座標系を参照しつつ各部材の位置関係について説明する。X Y Z 直交座標系は、X 軸及び Y 軸がウエハ W に対して平行となるよう設定され、Z 軸がウエハ W に対して直交する方向に設定されている。図中の X Y Z 座標系は、実際には X Y 平面が水平面に平行な面に設定され、Z 軸が鉛直上方向に設定される。なお、図 5 においては、第 1 の実施の形態にかかる投影露光装置と同一の構成には、第 1 の実施の形態で用いたのと同じの符号を付して説明を行なう。

【0060】

この投影露光装置においては、投影光学系 P L A の鏡筒 3 A の最下端の透過光学素子 3 2 は、ウエハ W 側の先端部 3 2 A が走査露光に必要な部分だけを残して Y 方向（非走査方向）に細長い矩形に削られている。走査露光時には、ウエハ W 側の先端部 3 2 A の直下の矩形の露光領域にレチクル（図示せず）の一部のパターン像が投影され、投影光学系 P L A に対して、レチクル（図示せず）が - X 方向（又は + X 方向）に速度 V で移動するのに同期して、X Y ステージ 10 を介してウエハ W が + X 方向（又は - X 方向）に速度 $\beta \cdot V$ （ β は投影倍率）で移動する。そして、1 つのショット領域への露光終了後に、ウエハ W のステッピングによって次のショット領域が走査開始位置に移動し、以下ステップ・アンド・スキャン方式で各ショット領域への露光が順次行われる。

【0061】

また、透過光学素子 3 2 の基材は蛍石であり、透過光学素子 3 2 のウエハ W 側の先端部 3 2 A、即ち露光光が透過する部分には、第 1 の膜として二酸化珪素(SiO_2)膜が乾式成膜方法であるスパッタリング法により成膜されている。また、第 1 の膜の表面には、第 2 の膜として二酸化珪素(SiO_2)膜が湿式成膜方法であるスピコートにより成膜されている。

【0062】

また、透過光学素子 3 2 のテーパー面 3 2 B、即ち露光光が透過しない部分は、その表面の粗さ及び表面積を増大させるために例えば # 2000 の砥石で磨かれており、砥石で磨かれることにより表面処理を施されたテーパー面 3 2 B には、酸化物溶解防止膜として二酸化珪素(SiO_2)膜が湿式成膜方法であるスピコートにより成膜されている。

【0063】

この第 2 の実施の形態においても第 1 の実施の形態と同様に、液浸法が適用されるため、走査露光中に透過光学素子 3 2 とウエハ W の表面との間に液体 7 が満たされる。液体 7 としては、純水が使用されている。液体 7 の供給及び回収は、それぞれ液体供給装置 5 及び液体回収装置 6 によって行われる。

【0064】

図 6 は、投影光学系 P L A の透過光学素子 3 2 の表面（ウエハ W 側の先端部 3 2 A 及びテーパー面 3 2 B）と液体 7 を X 方向に供給及び回収するための排出ノズル及び流入ノズルとの位置関係を示す図である。液体供給装置 5 には、図 6 に示すように、供給管 21 を介して Y 方向に細長い矩形状である先端部 3 2 A 及びテーパー面 3 2 B の + X 方向側に 3

個の排出ノズル 21a ~ 21c が、先端部 32A 及びテーパ面 32B の -X 方向側に 3 個の排出ノズル 22a ~ 22c が接続されている。また、液体回収装置 6 には、図 6 に示すように、回収管 23 を介して先端部 32A 及びテーパ面 32B の -X 方向側に 2 個の流入ノズル 23a、23b が、回収管 24 を介して先端部 32A 及びテーパ面 32B の +X 方向側に 2 個の流入ノズル 24a、24b が接続されている。

【0065】

実線の矢印で示す走査方向（-X 方向）にウエハ W を移動させて走査露光を行う場合には、液体供給装置 5 は、供給管 21 及び排出ノズル 21a ~ 21c を介して透過光学素子 32 の先端部 32A 及びテーパ面 32B とウエハ W との間に液体 7 を供給する。液体回収装置 6 は、回収管 23 及び流入ノズル 23a、23b を介して、液体供給装置 5 により先端部 32A 及びテーパ面 32B とウエハ W との間に供給された液体 7 を回収する。この場合においては、液体 7 はウエハ W 上を -X 方向に流れており、透過光学素子 32 とウエハ W との間は液体 7 により満たされる。

【0066】

また、鎖線の矢印で示す方向（+X 方向）にウエハ W を移動させて走査露光を行う場合には、液体供給装置 5 は、供給管 22 及び排出ノズル 22a ~ 22c を介して透過光学素子 32 の先端部 32A 及びテーパ面 32B とウエハ W との間に液体 7 を供給する。液体回収装置 6 は、回収管 24 及び流入ノズル 24a、24b を介して、液体供給装置 5 により先端部 32A 及びテーパ面 32B とウエハ W との間に供給された液体 7 を回収する。この場合においては、液体 7 はウエハ W 上を +X 方向に流れており、透過光学素子 32 とウエハ W との間は液体 7 により満たされる。また、液体 7 の供給量及び回収量を調整することにより、走査露光中においても透過光学素子 32 とウエハ W との間に液体 7 は安定に満たされる。また、ウエハ W を Y 方向にステップ移動させる際には、第 1 の実施の形態と同一の方法により Y 方向から液体 7 の供給及び回収を行なう。

【0067】

図 7 は、投影光学系 PLA の透過光学素子 32 の先端部 32A 及びテーパ面 32B と Y 方向用の排出ノズル及び流入ノズルとの位置関係を示す図である。図 7 に示すように、ウエハ W を走査方向に直交する非走査方向（-Y 方向）にステップ移動させる場合には、Y 方向に配列された排出ノズル 27a 及び流入ノズル 29a、29b を使用して液体 7 の供給及び回収を行なう。また、ウエハ W を +Y 方向にステップ移動させる場合には、Y 方向に配列された排出ノズル 28a 及び流入ノズル 30a、30b を使用して液体 7 の供給及び回収を行なう。第 1 の実施の形態と同様に、Y 方向にステップ移動させる際にもウエハ W の移動速度に応じて液体 7 の供給量を調整することにより、透過光学素子 32 とウエハ W との間を液体 7 により満たし続けることができる。

【0068】

この第 2 の実施の形態にかかる走査型投影露光装置によれば、投影光学系の最もウエハ側の透過光学素子のウエハ W 側の先端部に第 1 の膜として二酸化珪素 (SiO_2) 膜がスパッタリング法により成膜されている。また、第 1 の膜の表面には、第 2 の膜として二酸化珪素 (SiO_2) 膜がスピコートにより成膜されている。従って、蛍石により形成されている透過光学素子に第 1 の膜を密着させることができ、第 1 の膜を透過光学素子と第 2 の膜とを密着させる密着力強化層として機能させることができる。

【0069】

また、第 2 の膜が高い均質性と空孔に対する高い埋め込み性を特徴とする湿式成膜方法により成膜されているため、第 1 の膜の空孔へ第 2 の膜が入り込んで空孔が無くなるので、ウエハ表面と投影光学系との間に介在させている液体の透過光学素子への浸透及び浸食を防止することができ、投影光学系の光学性能を維持することができる。また、第 1 の膜と第 2 の膜とが二酸化珪素 (SiO_2) 膜であるため、スパッタリング法により成膜された第 1 の膜とスピコートにより成膜された第 2 の膜との結合力が強化され、第 1 の膜と第 2 の膜とをより強固に密着させることができる。従って、第 1 の膜及び第 2 の膜が透過光学素子から剥離することなく、液体により透過光学素子が溶解することがないため、露光装置

の性能を維持することができる。また、透過光学素子を頻繁に交換する必要がなくなるため、露光装置のスループットを高く維持することができる。

【0070】

また、投影光学系の最もウエハ側の透過光学素子のテーパ面はその表面の粗さ及び表面積を増大させるために例えば#2000の砥石で磨かれており、そのテーパ面には酸化物溶解防止膜として二酸化珪素(SiO_2)膜がスピコートにより成膜されている。酸化物溶解防止膜が高い均質性と空孔に対する高い埋め込み性を特徴とする湿式成膜方法により成膜されているため、液体の透過光学素子への浸透及び浸食を防止することができ、投影光学系の光学性能を維持することができる。従って、液体により透過光学素子が溶解することがないため、露光装置の性能を維持することができる。また、透過光学素子を頻繁に交換する必要がなくなるため、露光装置のスループットを高く維持することができる。

【0071】

また、波長が200nm程度の露光光に対する純水の屈折率 n は約1.44であり、波長193nmであるArFエキシマレーザ光は、ウエハW上において $1/n$ 、即ち134nmに短波長化されるため、高い解像度を得ることができる。

【0072】

また、この第2の実施の形態にかかる投影露光装置によれば、X方向及びY方向に互いに反転した2対の排出ノズルと流入ノズルとを備えているため、ウエハWを+X方向、-X方向、+Y方向または-Y方向に移動する場合においても、ウエハWと光学素子32との間を液体7により安定に満たし続けることができる。即ち、ウエハWの移動方向に応じた方向に液体を流すことにより、ウエハWと投影光学系PLの先端部との間を液体7により満たし続けることができる。

【0073】

また、液体7がウエハW上を流れるため、ウエハW上に異物が付着している場合であっても、その異物を液体7により流し去ることができる。また、液体7が液体供給装置5により所定の温度に調整されているため、ウエハW表面の温度も一定となり、露光の際に生じるウエハWの熱膨張による重ね合わせ精度の低下を防止することができる。従って、EGA（エンハンスド・グローバル・アライメント）方式のアライメントのように、アライメントと露光とに時間差のある場合であっても、ウエハの熱膨張による重ね合わせ精度の低下を防ぐことができる。

【0074】

また、この第2の実施の形態にかかる走査型投影露光装置によれば、ウエハWを移動させる方向と同一の方向に液体7が流れているため、異物や熱を吸収した液体を光学素子32の先端部32Aの直下の露光領域上に滞留させることなく液体回収装置6により回収することができる。

【0075】

なお、この第2の実施の形態にかかる投影露光装置においては、透過光学素子32のウエハW側の先端部32A、即ち露光光が透過する部分に乾式成膜方法により第1の膜として二酸化珪素(SiO_2)膜を成膜して、第1の膜の表面に湿式成膜方法により第2の膜として二酸化珪素(SiO_2)膜を成膜しているが、透過光学素子32のウエハ側の先端部32Aに湿式成膜方法のみにより酸化物溶解防止膜として二酸化珪素(SiO_2)膜を成膜するようにしてもよい。この場合には、透過光学素子32と酸化物溶解防止膜との密着力を向上させるために、透過光学素子32の先端部32Aに投影光学系PLの光学性能が劣化しない程度の表面処理を施す。即ち、先端部32Aの表面を例えば#2000の砥石で磨くなどして先端部32Aの粗さ及び表面積を増大させる。

【0076】

また、この第2の実施の形態にかかる投影露光装置においては、透過光学素子32のテーパ面32B、即ち露光光が透過しない部分に湿式成膜方法のみにより酸化物溶解防止膜として二酸化珪素(SiO_2)膜を成膜しているが、テーパ面32Bに乾式成膜方法により第1の膜として二酸化珪素(SiO_2)膜を成膜して、第1の膜の表面に湿式成膜方法により第

2の膜として二酸化珪素(SiO_2)膜を成膜してもよい。

【0077】

また、第2の実施の形態においては、ノズルの数や形状は特に限定されるものでなく、例えば先端部32Aの長辺について2対のノズルで液体7の供給又は回収を行うようにしてもよい。なお、この場合には、+X方向、又は-X方向のどちらの方向からも液体7の供給及び回収を行うことができるようにするため、排出ノズルと流入ノズルとを上下に並べて配置してもよい。

【0078】

また、露光光として F_2 レーザ光を用いる場合は、液体としては F_2 レーザ光が透過可能な例えばフッ素系オイルや過フッ化ポリエーテル(PFPE)等のフッ素系の液体を用いればよい。

【0079】

なお、上述の各実施の形態においては、スパッタリング法により二酸化珪素(SiO_2)膜により形成される第1の膜を透過光学素子に成膜したが、これに代えて真空蒸着法またはCVD法の乾式成膜方法により成膜してもよい。

【0080】

また、上述の各実施の形態においては、第1の膜として乾式成膜方法により二酸化珪素(SiO_2)膜を成膜し、第2の膜として湿式成膜方法により二酸化珪素(SiO_2)膜を成膜しているが、第1の膜として乾式成膜方法によりフッ化マグネシウム(MgF_2)膜を成膜し、第2の膜として湿式成膜方法により二酸化珪素(SiO_2)膜を成膜してもよい。

【0081】

また、上述の各実施の形態においては、ウエハの表面と投影光学系のウエハ側の蛍石により形成された透過光学素子との間を液体により満たしているが、ウエハの表面と投影光学系のウエハ側の蛍石により形成された透過光学素子との間の一部に液体を介在させるようにしてもよい。

【0082】

また、上述の各実施の形態においては、液体7として純水を使用した。液体としては、純水に限らず、露光光に対する透過性があるだけ屈折率が高く、投影光学系やウエハ表面に塗布されているフォトリジストに対して安定なもの(例えばセダー油等)を使用することもできる。

【0083】

また、上述の各実施の形態においては、投影光学系PLとウエハ(基板)Wとの間を局部的に液体で満たす露光装置を採用しているが、特開平6-124873号公報に開示されているような露光対象の基板を保持したステージを液槽の中で移動させる液浸露光装置や、特開平10-303114号公報に開示されているようなステージ上に所定深さの液体槽を形成し、その中に基板を保持する液浸露光装置にも本発明を適用可能である。

【0084】

また、本発明は、特開平10-163099号公報、特開平10-214783号公報、特表2000-505958号公報等に開示されているように、ウエハ等の被処理基板を別々に載置してXY方向に独立に移動可能な2つのステージを備えたツインステージ型の露光装置にも適用できる。

【実施例1】

【0085】

図8は、実施例1にかかる透過光学素子50の構成を示す図である。図8に示すように、150℃に加熱した蛍石52の基板上に、スパッタリング法を用いて、二酸化珪素(SiO_2)膜54を200nm成膜する。なお、真空中で二酸化珪素(SiO_2)膜54を成膜する場合の加熱は、熱膨張率が大きい蛍石基板の熱衝撃による破損や面形状変化を防止するために、蛍石基板全体を均一に加熱する。また、蛍石基板を加熱または冷却させる場合、50℃/時間以下の速度で加熱または冷却を行う必要がある。

【0086】

次に、スパッタリング法により蛍石 52 の基板上に成膜された二酸化珪素(SiO_2)膜 54 の表面に、スピコートによる湿式成膜方法を用いて、二酸化珪素(SiO_2)膜 56 を 50 nm 成膜する。即ち、基板回転数 1000~2000 回転/分で市販の湿式成膜用ゾルーゲルシリカ液を塗布する。なお、湿式成膜方法による二酸化珪素(SiO_2)膜 56 の膜厚は、湿式成膜用ゾルーゲルシリカ液の濃度、粘度、スピコートでの基板回転数、及び温湿度等に依存するため、予め湿式成膜用ゾルーゲルシリカ液の濃度及び粘度をパラメータとして二酸化珪素(SiO_2)膜 56 の膜厚に対する湿式成膜用ゾルーゲルシリカ液の濃度及び粘度の検量線を作成しておく必要がある。また、膜の引っ張り応力を極力低減させるために湿式成膜方法による二酸化珪素(SiO_2)膜 56 の膜厚を 50 nm としているが、二酸化珪素(SiO_2)膜 56 の膜厚を 150 nm 以上とすると応力緩和から膜にクラックが発生する場合があるため注意する必要がある。

【0087】

次に、湿式成膜用ゾルーゲルシリカ液の主溶媒であるアルコールを蒸発させ、かつ湿式成膜された二酸化珪素(SiO_2)膜 56 を焼結させるために、二酸化珪素(SiO_2)膜 56 に対して大気下にて 160℃/2 時間のアニールを行う。アニールは大気下で行われ、蛍石 52 の基板全体が均等に加熱されるため、破損や面形状変化は生じない。

【0088】

透過光学素子 50 を用いて実験を行った。図 9 は、この実施例にかかる試験器 80 の構成を示す図である。図 9 に示すように試験器 80 は、サンプルホルダ 81、循環ポンプ 82、重水供給装置 83、バッファータンク 84 により構成されている。サンプルホルダ 81 は、その一面が解放されており、その解放面に Oリング 85 を備えている。サンプルホルダ 81 の解放面に透過光学素子 50 の二酸化珪素(SiO_2)膜 54、56 が成膜されている面が Oリング 85 によってシールされている。循環ポンプ 82 により重水供給装置 83 から供給される重水をバッファータンク 84 を介してサンプルホルダ 81 内部に流す。ここで、バッファータンク 84 は、循環ポンプ 82 の振動がサンプルホルダ 81 に伝わらないようにするために設置されている。また、純水(H_2O)ではなく重水(D_2O)を流すことにより、耐水性試験後に透過光学素子 50 の表面からの深さ方向に対して重水が浸透する量を計測することができる。

【0089】

試験器 80 にて透過光学素子 50 上での重水の移動速度が 50 cm/秒となるように設定し、30 日間の耐水試験を行った。その結果、透過光学素子 50 の表面に成膜されている膜は剥離することなく、透過光学素子 50 の外観に変化は見られなかった。また、二次イオン質量分析法(SIMS)にて透過光学素子 50 の表面からの深さ方向に対しての重水の浸透を評価した結果、重水は浸透していなかった。

【0090】

なお、実施例 1 においては、乾式成膜方法としてスパッタリング法を用いたが、真空蒸着法または CVD 法を用いて透過光学素子の溶解を防止するための膜を成膜してもよい。

【実施例 2】

【0091】

次に、実施例 2 にかかる透過光学素子について説明する。150℃に加熱した蛍石の基板上に、真空蒸着法を用いて、フッ化マグネシウム(MgF_2)膜を 70 nm 成膜する。なお、真空中でフッ化マグネシウム(MgF_2)膜を成膜する場合の加熱は、熱膨張率が大きい蛍石基板の熱衝撃による破損や面形状変化を防止するために、蛍石基板全体を均一に加熱する。また、蛍石基板を加熱または冷却させる場合、50℃/時間以下の速度で加熱または冷却を行う必要がある。

【0092】

次に、真空蒸着法により蛍石の基板上に成膜されたフッ化マグネシウム(MgF_2)膜の表面に、スピコートによる湿式成膜方法を用いて、二酸化珪素(SiO_2)膜を 50 nm 成膜する。即ち、基板回転数 1000~2000 回転/分で市販の湿式成膜用ゾルーゲルシリカ液を塗布する。なお、湿式成膜方法による二酸化珪素(SiO_2)膜の膜厚は、湿式成膜用ゾルー

ゲルシリカ液の濃度、粘度、スピンコートでの基板回転数、及び温湿度等に依存するため、予め湿式成膜用ゾルーゲルシリカ液の濃度及び粘度をパラメータとして二酸化珪素(SiO_2)膜の膜厚に対する湿式成膜用ゾルーゲルシリカ液の濃度及び粘度の検量線を作成しておく必要がある。また、膜の引っ張り応力を極力低減させるために湿式成膜方法による二酸化珪素(SiO_2)膜の膜厚を50nmとしているが、二酸化珪素(SiO_2)膜の膜厚を150nm以上とすると応力緩和から膜にクラックが発生する場合があるため注意する必要がある。

【0093】

次に、湿式成膜用ゾルーゲルシリカ液の主溶媒であるアルコールを蒸発させ、かつ湿式成膜された二酸化珪素(SiO_2)膜を焼結させるために、二酸化珪素(SiO_2)膜に対して大気下にて160℃/2時間のアニールを行う。アニールは大気下で行われ、蛍石の基板全体が均等に加熱されるため、破損や面形状変化は生じない。

【0094】

実施例2にかかる透過光学素子を用いて実験を行った。実施例1と同様に、図9に示す試験器80にて実施例2にかかる透過光学素子上での重水の移動速度が50cm/秒となるように設定し、30日間の耐水試験を行った。その結果、透過光学素子の表面に成膜されている膜は剥離することなく、透過光学素子の外観に変化は見られなかった。また、二次イオン質量分析法(SIMS)にて透過光学素子の表面からの深さ方向に対しての重水の浸透を評価した結果、重水は浸透していなかった。

【0095】

なお、実施例2においては、乾式成膜方法として真空蒸着法を用いたが、スパッタリング法またはCVD法を用いて透過光学素子の溶解を防止するための膜を成膜してもよい。

【実施例3】

【0096】

図10は、実施例3にかかる中心波長193.4nmにおいて反射防止効果を有する透過光学素子58の構成を示す図である。図10に示すように、150℃に加熱した蛍石(CaF_2)59の基板上に、第1層のフッ化ランタン(LaF_3)膜60、第2層のフッ化マグネシウム(MgF_2)膜61、第3層のフッ化ランタン(LaF_3)膜62を抵抗加熱にて真空蒸着法により成膜する。ここで、次に、第4層の一部である第1の膜としての二酸化珪素(SiO_2)膜63を光学膜厚0.08まで電子銃加熱にて真空蒸着法により成膜し、第1層から第4層の一部まで成膜された蛍石59を真空層から取り出す。次に、二酸化珪素(SiO_2)膜63の上にスピンコートによる湿式成膜方法を用いて、第4層の一部である第2の膜としての二酸化珪素(SiO_2)膜64を光学膜厚0.04塗布する。次に、湿式成膜された二酸化珪素(SiO_2)膜64の膜を焼結させるために、二酸化珪素(SiO_2)膜64に対して大気下にて160℃/2時間のアニールを行う。以下に透過光学素子58を構成する基板及び酸化物膜等の中心波長193.4nmの光束に対する屈折率n、中心波長193.4nmの光束に対する光学膜厚ndを示す。

基板： CaF_2 ($n=1.50$)

第一層： LaF_3 ($n=1.69$, $nd=0.60$)

第二層： MgF_2 ($n=1.43$, $nd=0.66$)

第三層： LaF_3 ($n=1.85$, $nd=0.52$)

第四層： SiO_2 ($n=1.55$, $nd=0.12$)

媒質： H_2O ($n=1.44$)

透過光学素子58を用いて実験を行った。実施例1と同様に、図9に示す試験器80にて透過光学素子58上での重水の移動速度が50cm/秒となるように設定し、30日間の耐水試験を行った。その結果、透過光学素子58の表面に成膜されている膜は剥離することなく、透過光学素子58の外観に変化は見られなかった。また、二次イオン質量分析法(SIMS)にて透過光学素子58の表面からの深さ方向に対しての重水の浸透を評価した結果、重水は浸透していなかった。

【実施例4】

【0097】

図11は、実施例4にかかる透過光学素子65の構成を示す図である。図11に示すように、蛍石66の基板上に表面処理を施す。即ち、その蛍石66の表面の粗さ及び表面積を増大させるために＃2000の砥石で磨く。また、砥石で磨かれることにより表面処理を施された蛍石66の基板上にスピコートによる湿式成膜方法を用いて、溶解防止酸化物膜としての二酸化珪素(SiO_2)膜67を膜厚250nmまで塗布する。次に、湿式成膜された二酸化珪素(SiO_2)膜67の膜を焼結させるために、二酸化珪素(SiO_2)膜67に対して大気下にて160℃/2時間のアニールを行う。

【0098】

透過光学素子65を用いて実験を行った。実施例1と同様に、図9に示す試験器80にて透過光学素子65上での重水の移動速度が50cm/秒となるように設定し、30日間の耐水試験を行った。その結果、透過光学素子65の表面に成膜されている膜は剥離することなく、透過光学素子65の外観に変化は見られなかった。また、二次イオン質量分析法(SIMS)にて透過光学素子65の表面からの深さ方向に対しての重水の浸透を評価した結果、重水は浸透していなかった。

【比較例1】

【0099】

図12は、比較例1にかかる透過光学素子70の構成を示す図である。図12に示すように、150℃に加熱した蛍石71の基板上に、スパッタリング法を用いて、二酸化珪素(SiO_2)膜72を250nm成膜する。なお、二酸化珪素(SiO_2)膜72を成膜する場合の加熱は、熱膨張率が大きい蛍石基板の熱衝撃による破損や面形状変化を防止するために、蛍石基板全体を均一に加熱する。また、蛍石基板を加熱または冷却させる場合、50℃/時間以下の速度で加熱または冷却を行う必要がある。

【0100】

透過光学素子70を用いて実験を行った。実施例1と同様に、図9に示す試験器80にて透過光学素子70上での重水の移動速度が50cm/秒となるように設定し、30日間の耐水試験を行った。その結果、透過光学素子70の表面に成膜されている膜の内部を重水が通過し、通過した重水が蛍石71の表面をエッチングしたため大量のエッチピットが発生した。

【0101】

実施例1にかかる透過光学素子によれば、比較例1にかかる透過光学素子と比較した場合において、その光学特性を変化させることなく重水の浸透及び侵食を防止することができる。

【比較例2】

【0102】

図13は、比較例2にかかる中心波長193.4nmにおいて反射防止効果を有する透過光学素子73の構成を示す図である。図13に示すように、150℃に加熱した蛍石74の基板上に、第1層のフッ化ランタン(LaF_3)膜75、第2層のフッ化マグネシウム(MgF_2)膜76、第3層のフッ化ランタン(LaF_3)膜77を抵抗加熱にて真空蒸着法により成膜する。次に、第4層の二酸化珪素(SiO_2)膜78を電子銃加熱にて真空蒸着法により成膜する。

【0103】

なお、比較例2にかかる透過光学素子73を構成する第1層のフッ化ランタン(LaF_3)膜74、第2層のフッ化マグネシウム(MgF_2)膜75、第3層のフッ化ランタン(LaF_3)膜76は、実施例1にかかる透過光学素子58を構成する第1層のフッ化ランタン(LaF_3)膜60、第2層のフッ化マグネシウム(MgF_2)膜61、第3層のフッ化ランタン(LaF_3)膜62の中心波長193.4nmの光束に対する屈折率及び光学膜厚と同一の屈折率及び光学膜厚を有している。また、第4層の二酸化珪素(SiO_2)膜77は、実施例2にかかる第4層を構成する二酸化珪素(SiO_2)膜63及び二酸化珪素(SiO_2)膜64の中心波長193.4nmの光束に対する屈折率及び光学膜厚と同一の屈折率及び光学膜厚を有している。

【0104】

透過光学素子 73 を用いて実験を行った。実施例 1 と同様に、図 9 に示す試験器 80 にて透過光学素子 73 上での重水の移動速度が 50 cm/秒となるように設定し、30 日間の耐水試験を行った。その結果、透過光学素子 73 の表面に成膜されている第 4 層の二酸化珪素(SiO₂)膜 77 の内部を重水が通過し、第 3 層のフッ化ランタン(LaF₃)膜 76 が重水によりエッチングされた。また、外観観察の際に、メタノールで浸した光学素子拭き洗浄用の織り布で透過光学素子 73 の表面を拭いたところ、第 4 層の二酸化珪素(SiO₂)膜 77 と第 3 層のフッ化ランタン(LaF₃)膜 76 が剥離した。

【0105】

実施例 3 にかかる透過光学素子によれば、比較例 2 にかかる透過光学素子と比較した場合において、その光学特性を変化させることなく重水の浸透及び侵食を防止することができる。図 14 は、媒質(重水)から実施例 3 及び比較例 2 にかかる透過光学素子に光が入射した場合における角度反射特性を示す図である。図 14 の実線 90 は、実施例 3 及び比較例 2 にかかる透過光学素子に入射した光の S 偏光成分の角度反射特性を示している。また、図 14 の破線 91 は、実施例 3 及び比較例 2 にかかる透過光学素子に入射した光の P 偏光成分の角度反射特性を示している。図 14 に示すように、実施例 3 及び比較例 2 にかかる透過光学素子に入射した光の S 偏光成分及び P 偏光成分の角度反射特性は同一であり、実施例 3 及び比較例 2 にかかる透過光学素子の光学特性が同一であることを示している。

【図面の簡単な説明】

【0106】

【図 1】本発明の第 1 の実施の形態において使用される投影露光装置の概略構成を示す図である。

【図 2】第 1 の実施の形態にかかる投影光学系 PL の光学素子 4 の先端部 4A と X 方向用の排出ノズル及び流入ノズルとの位置関係を示す図である。

【図 3】第 1 の実施の形態にかかる投影光学系 PL の光学素子 4 の先端部 4A と、Y 方向から液体の供給及び回収を行う排出ノズル及び流入ノズルとの位置関係を示す図である。

【図 4】第 1 の実施の形態にかかる光学素子 4 とウエハ W との間への液体 7 の供給及び回収の様子を示す要部の拡大図である。

【図 5】本発明の第 2 の実施の形態において使用される投影露光装置の投影光学系 PLA の下端部、液体供給装置 5、及び液体回収装置 6 等を示す正面図である。

【図 6】第 2 の実施の形態にかかる投影光学系 PLA の光学素子 32 の先端部 32A と X 方向用の排出ノズル及び流入ノズルとの位置関係を示す図である。

【図 7】第 2 の実施の形態にかかる投影光学系 PLA の光学素子 32 の先端部 32A と、Y 方向から液体の供給及び回収を行う排出ノズル及び流入ノズルとの位置関係を示す図である。

【図 8】実施例 1 の透過光学素子の構成を示す図である。

【図 9】実施例 1 の試験器の構成を示す図である。

【図 10】実施例 3 の透過光学素子の構成を示す図である。

【図 11】実施例 4 の透過光学素子の構成を示す図である。

【図 12】比較例 1 の透過光学素子の構成を示す図である。

【図 13】比較例 2 の透過光学素子の構成を示す図である。

【図 14】実施例 3 及び比較例 2 の透過光学素子の光入射角度反射特性を示す図である。

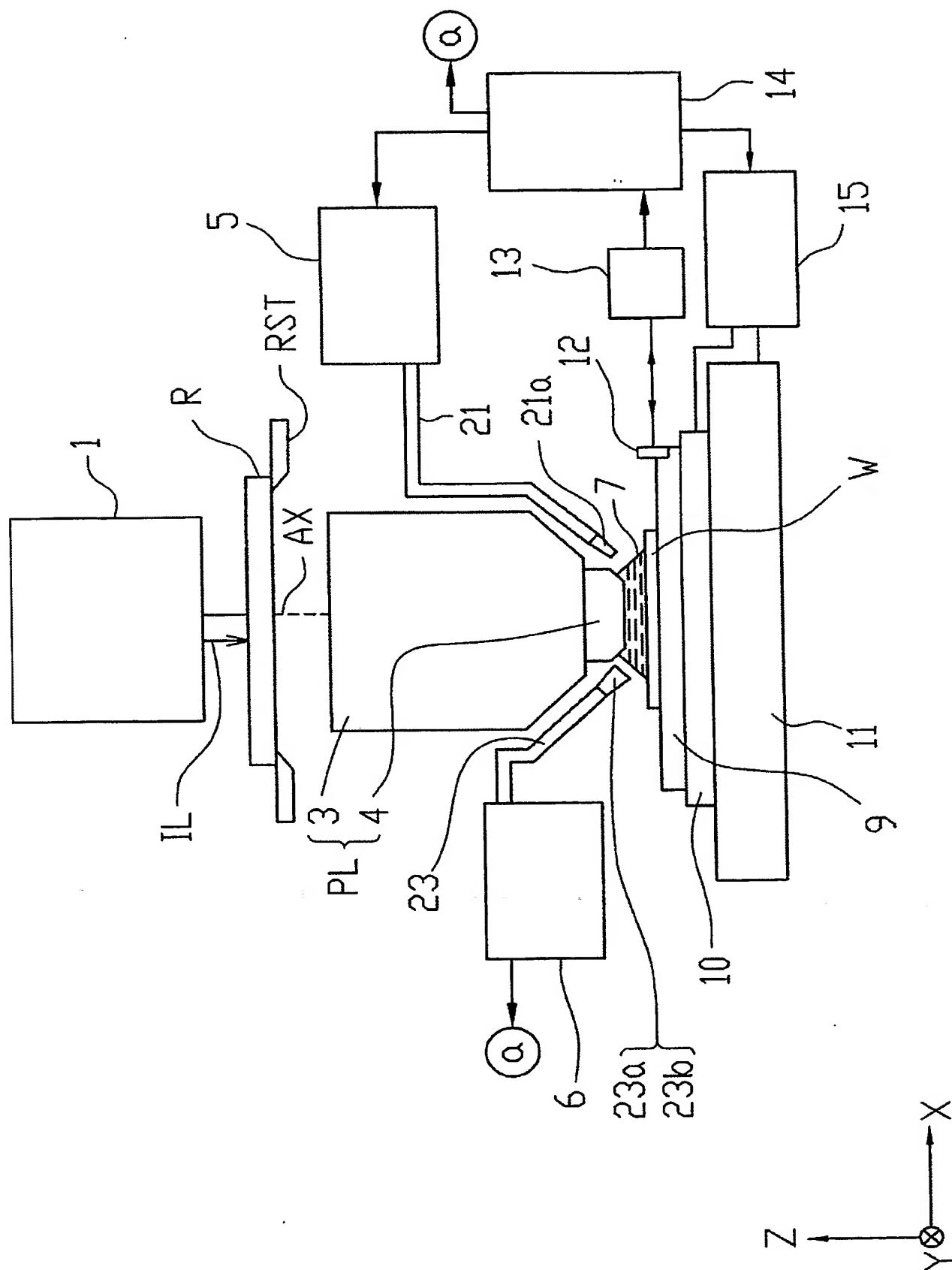
【符号の説明】

【0107】

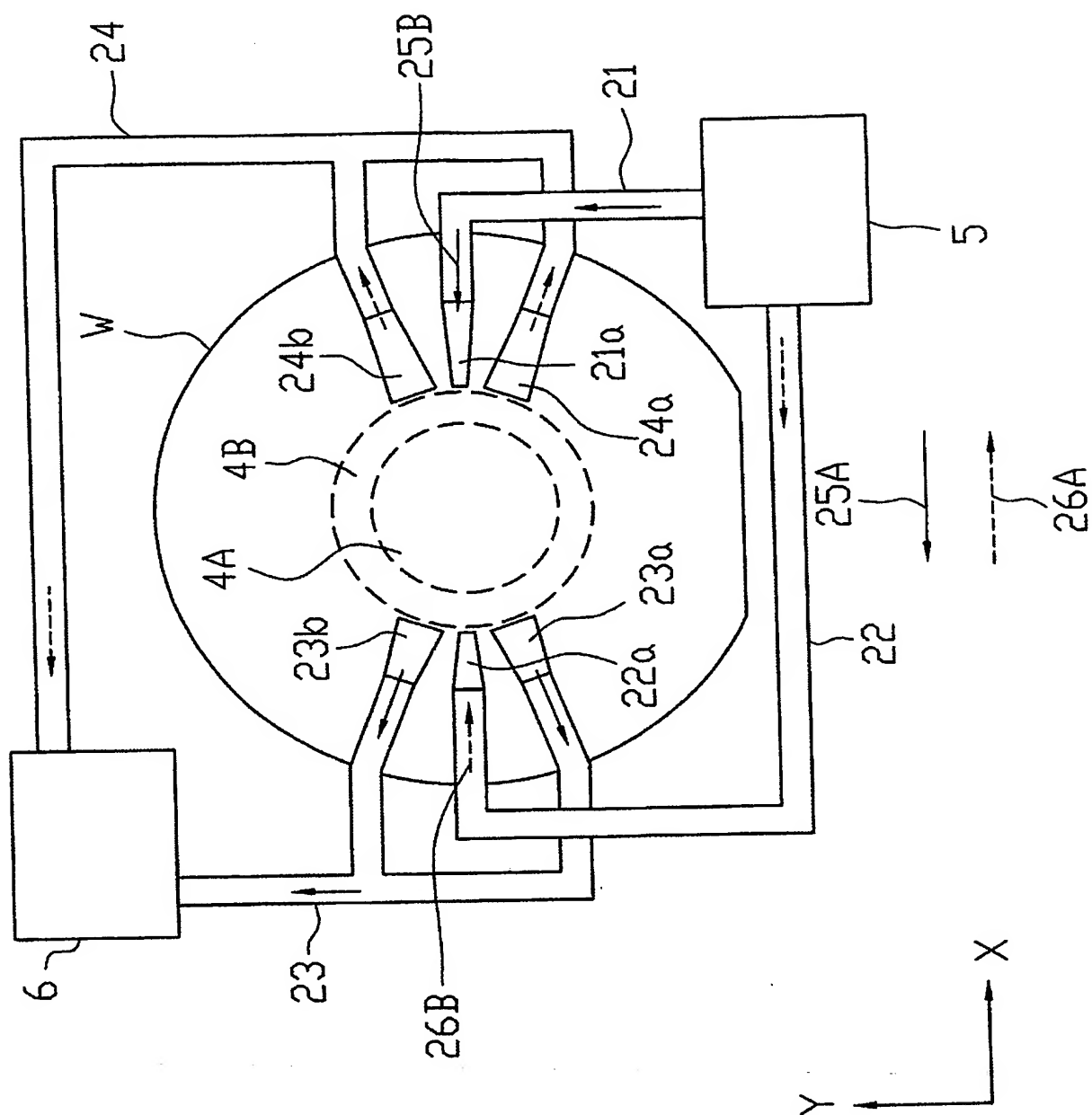
R・・・レチクル、PL・・・投影光学系、W・・・ウエハ、1・・・照明光学系、4, 32・・・透過光学素子、4A, 32A・・・透過光学素子のウエハ側の先端部、4B, 32B・・・透過光学素子のテーパ面、5・・・液体供給装置、6・・・液体回収装置、7・・・液体、9・・・Z ステージ、10・・・XY ステージ、14・・・主制御系

、 2 1, 2 2 . . . 供給管、 2 1 a ~ 2 1 c, 2 2 a ~ 2 2 c . . . 排出ノズル、 2 3, 2 4 . . . 回収管、 2 3 a, 2 3 b, 2 4 a, 2 4 b . . . 流入ノズル、 8 0 . . . 試験器、 8 1 . . . サンプルホルダ、 8 2 . . . 循環ポンプ、 8 3 . . . 重水供給装置、 8 4 . . . バッファータンク、 8 5 . . . Oリング。

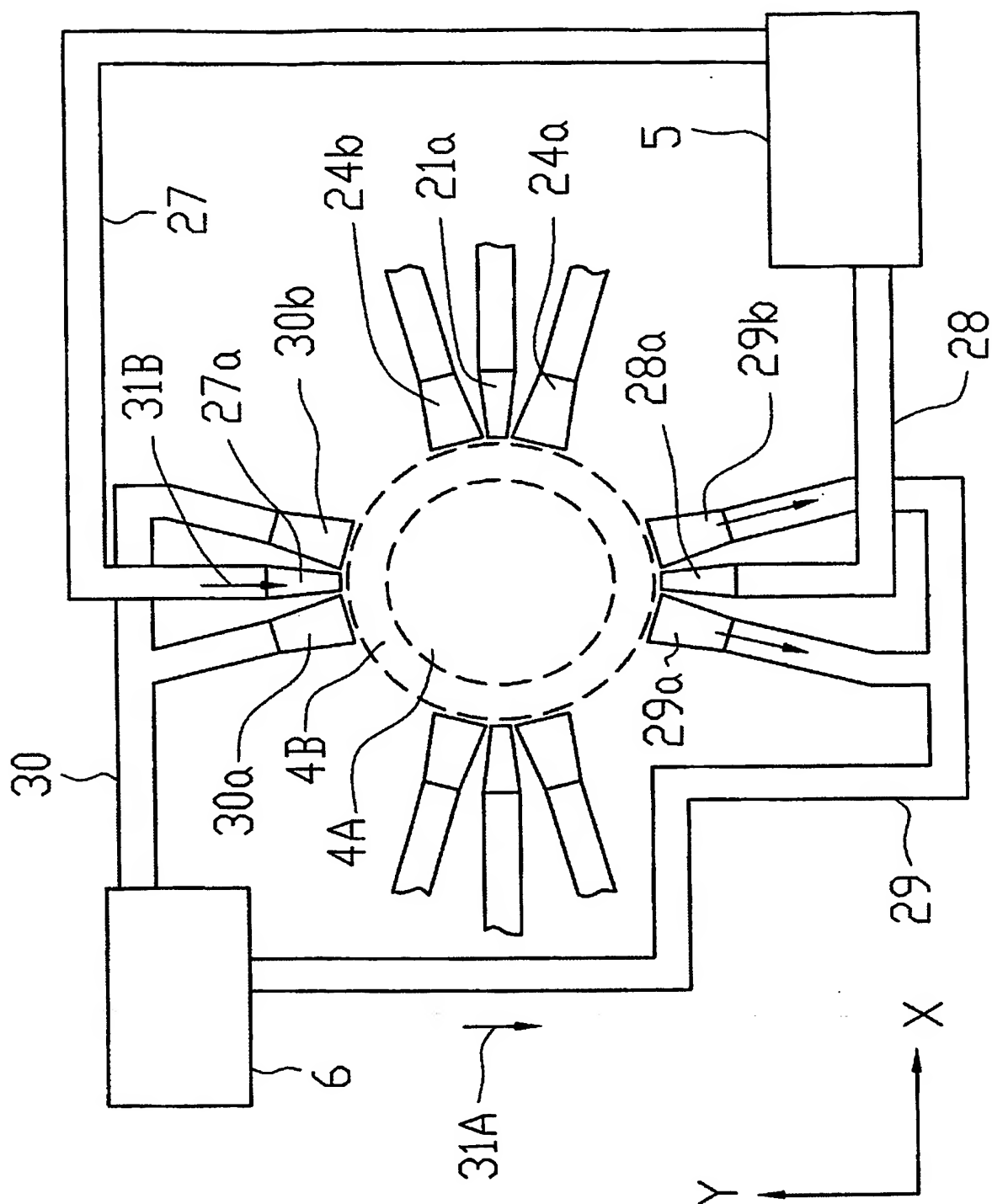
【書類名】 図面
【図 1】



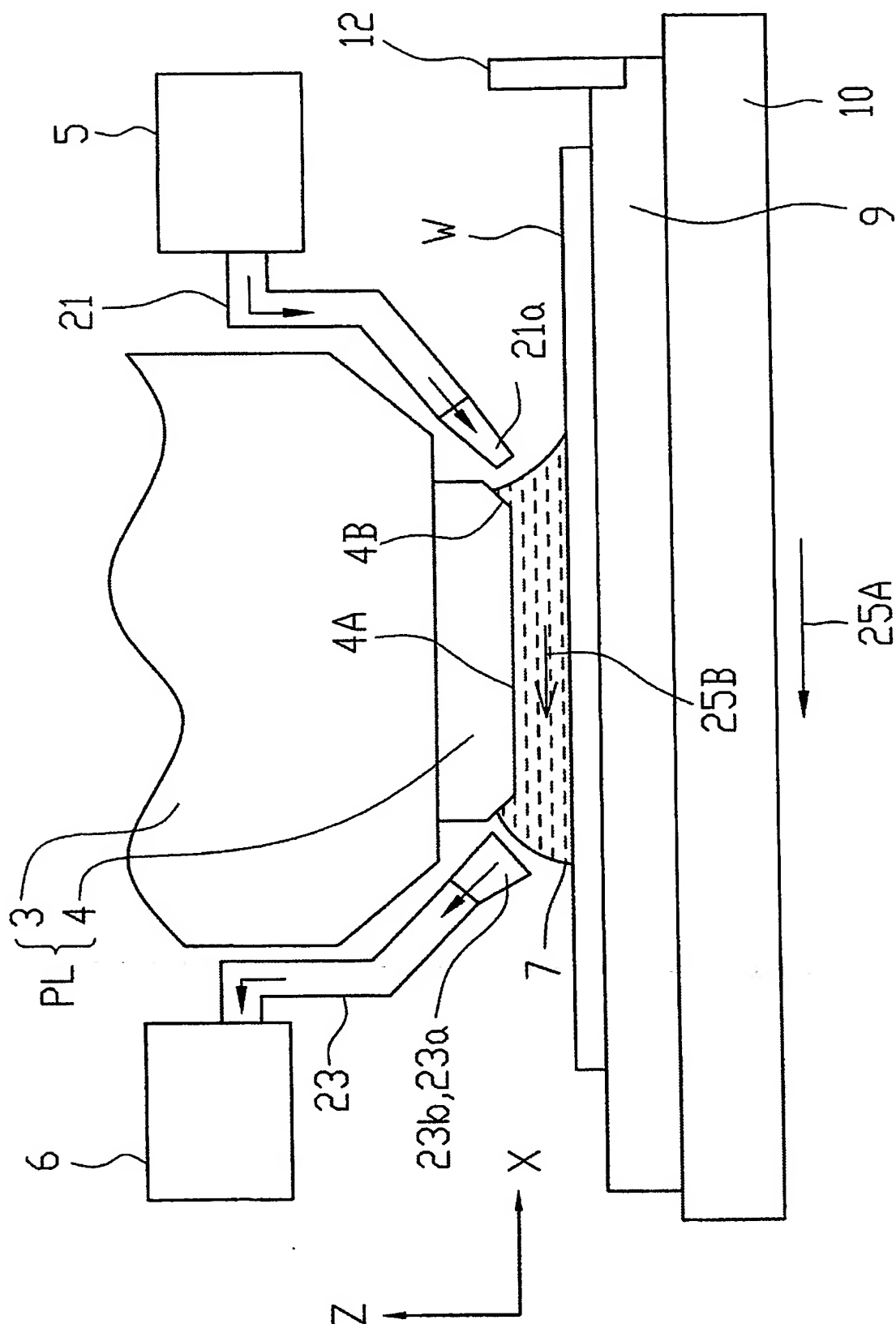
【図 2】



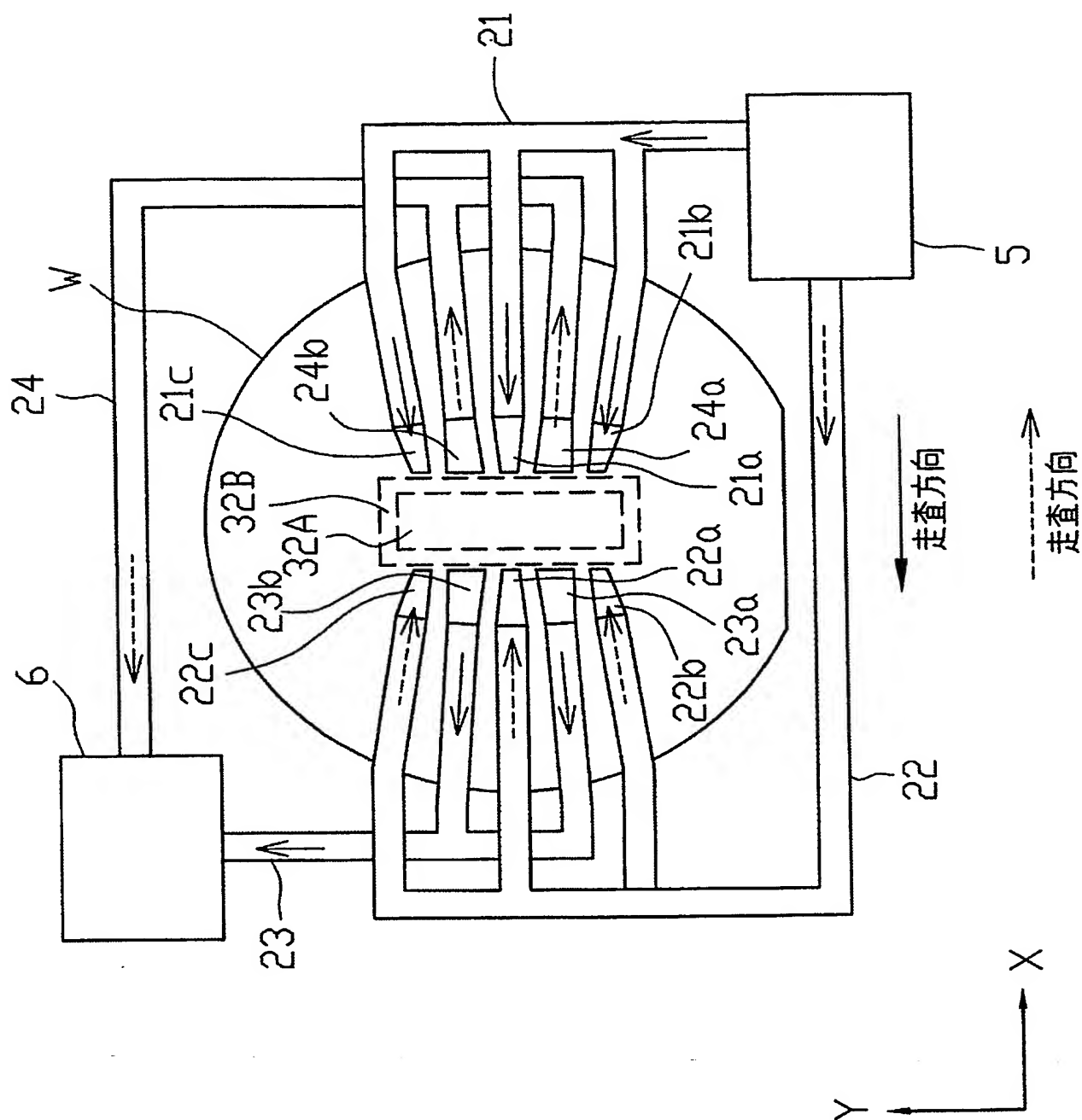
【図 3】



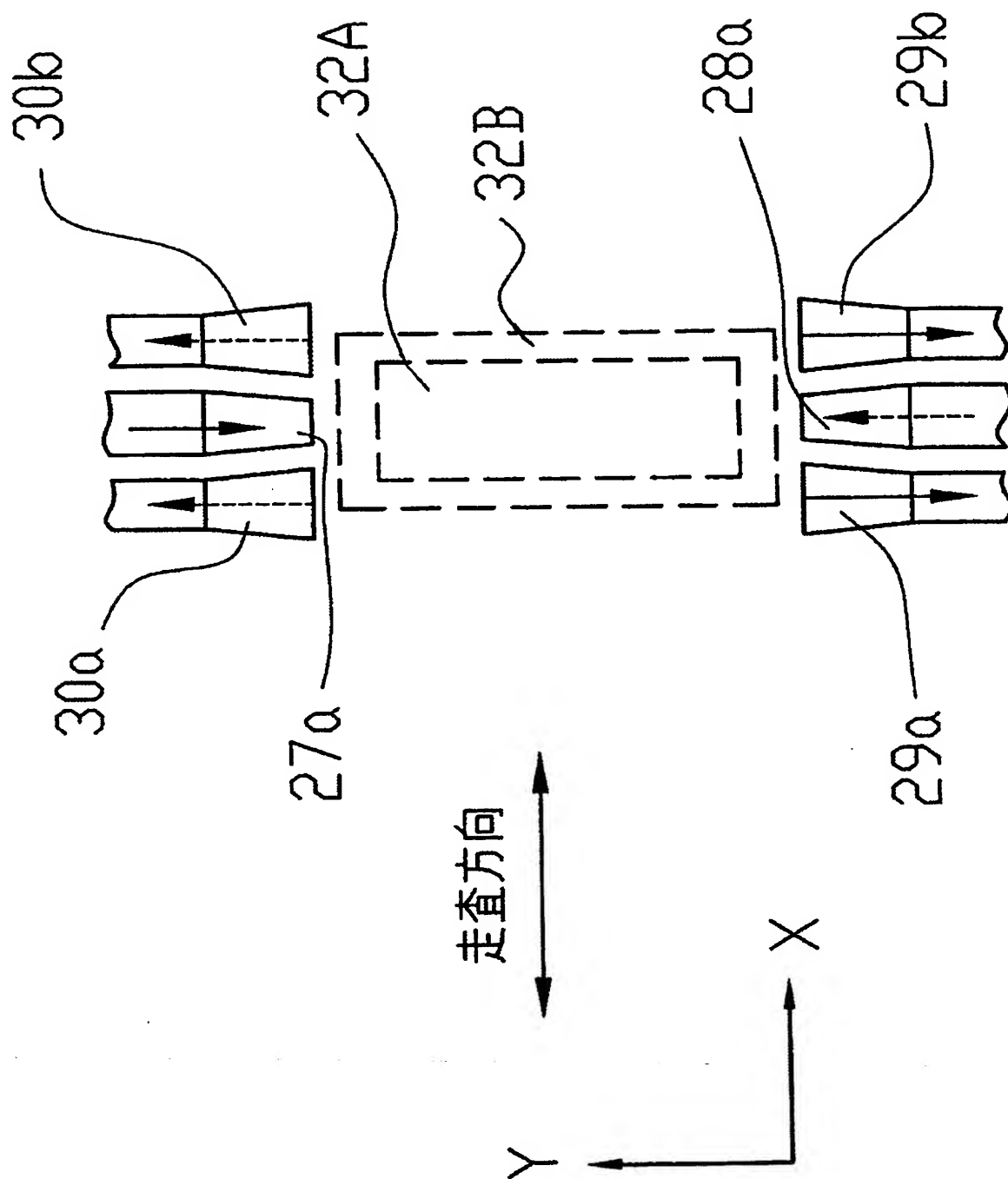
【図 4】



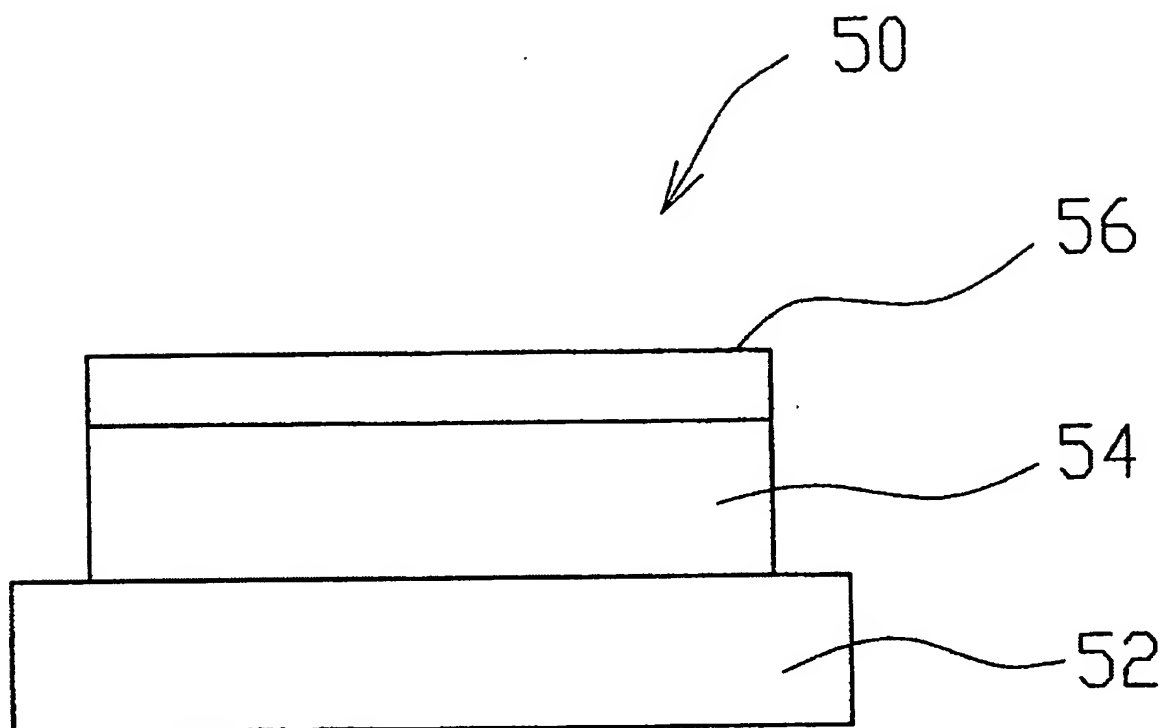
【図 6】



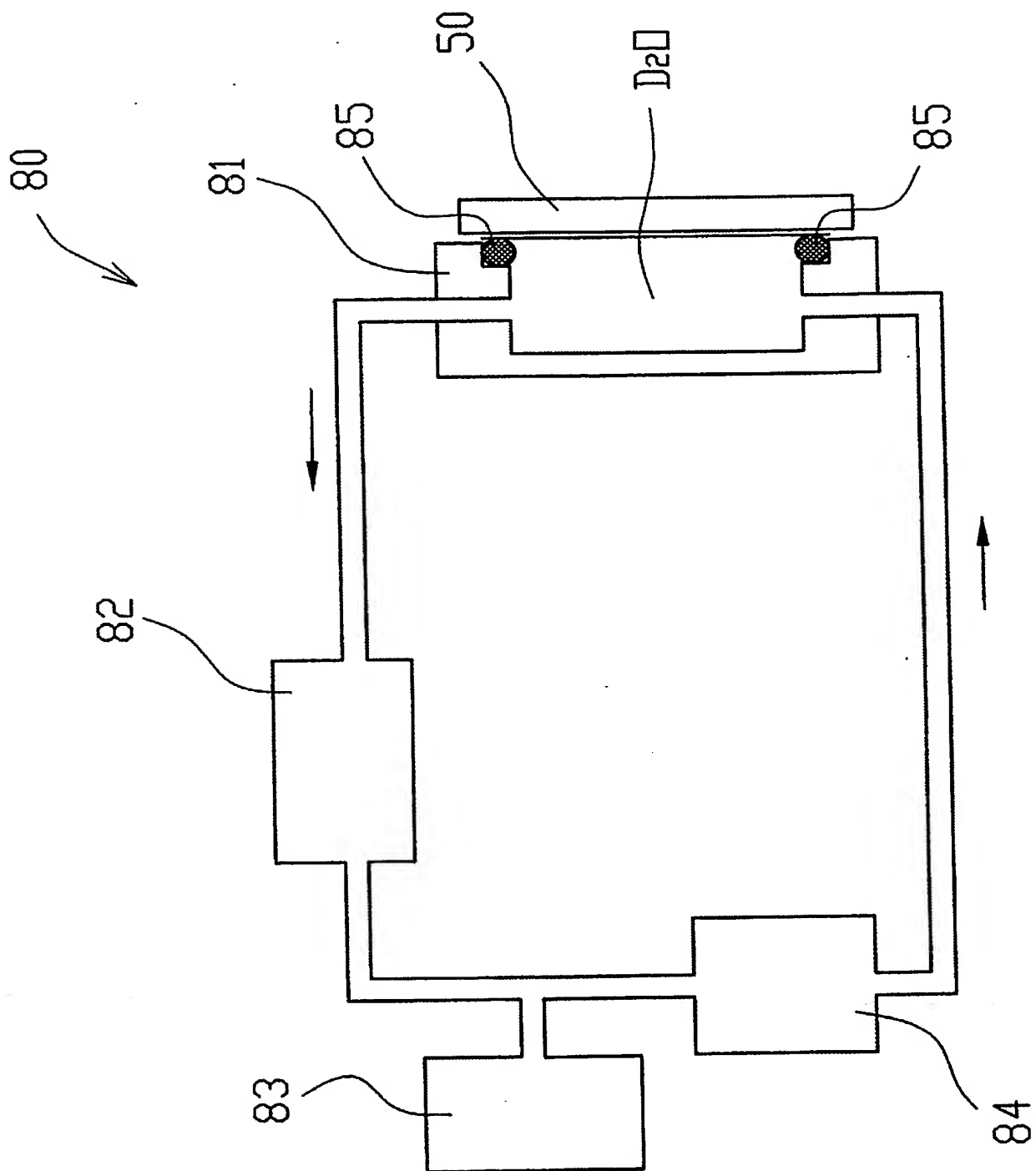
【図 7】



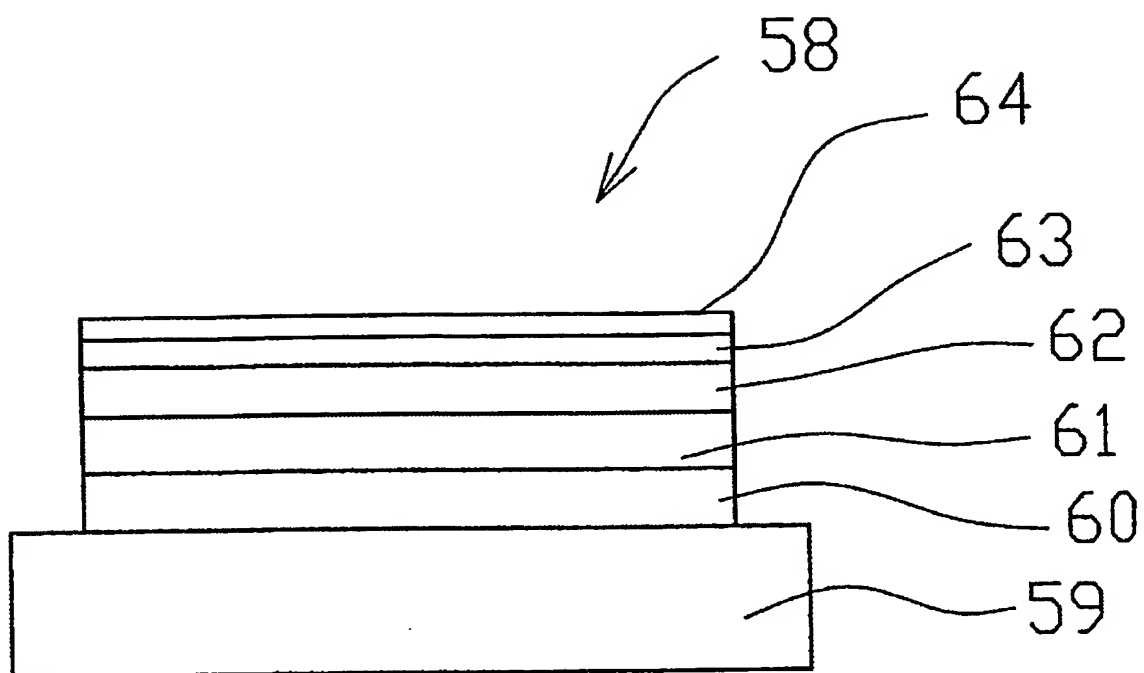
【図 8】



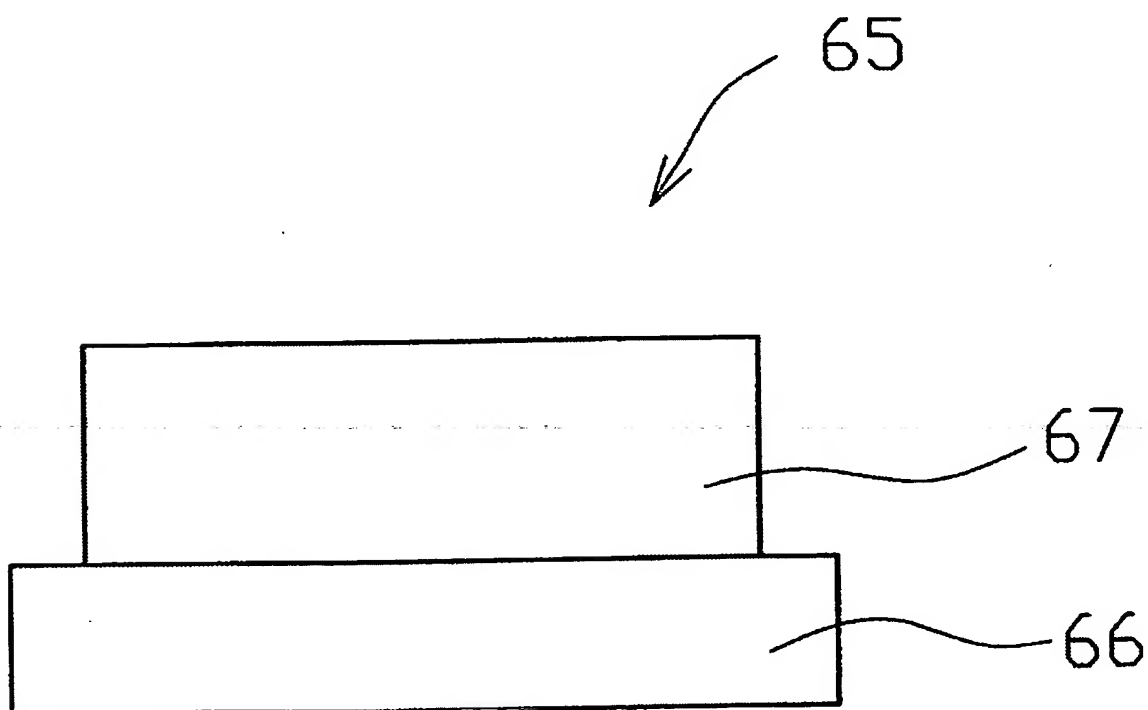
【図 9】



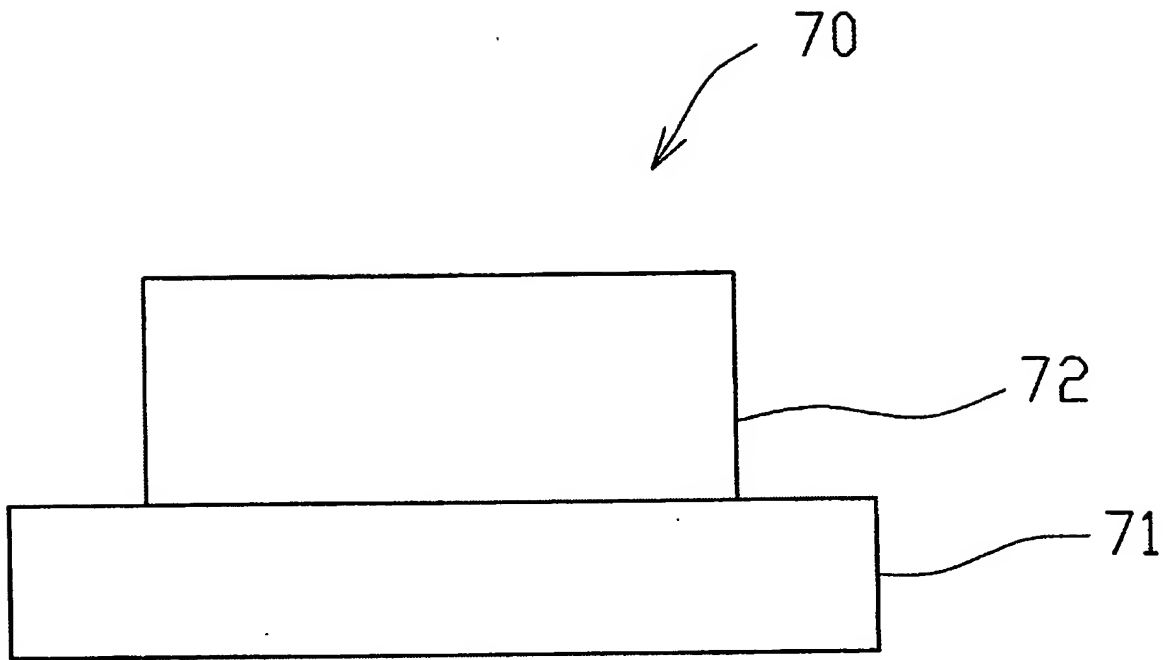
【図 10】



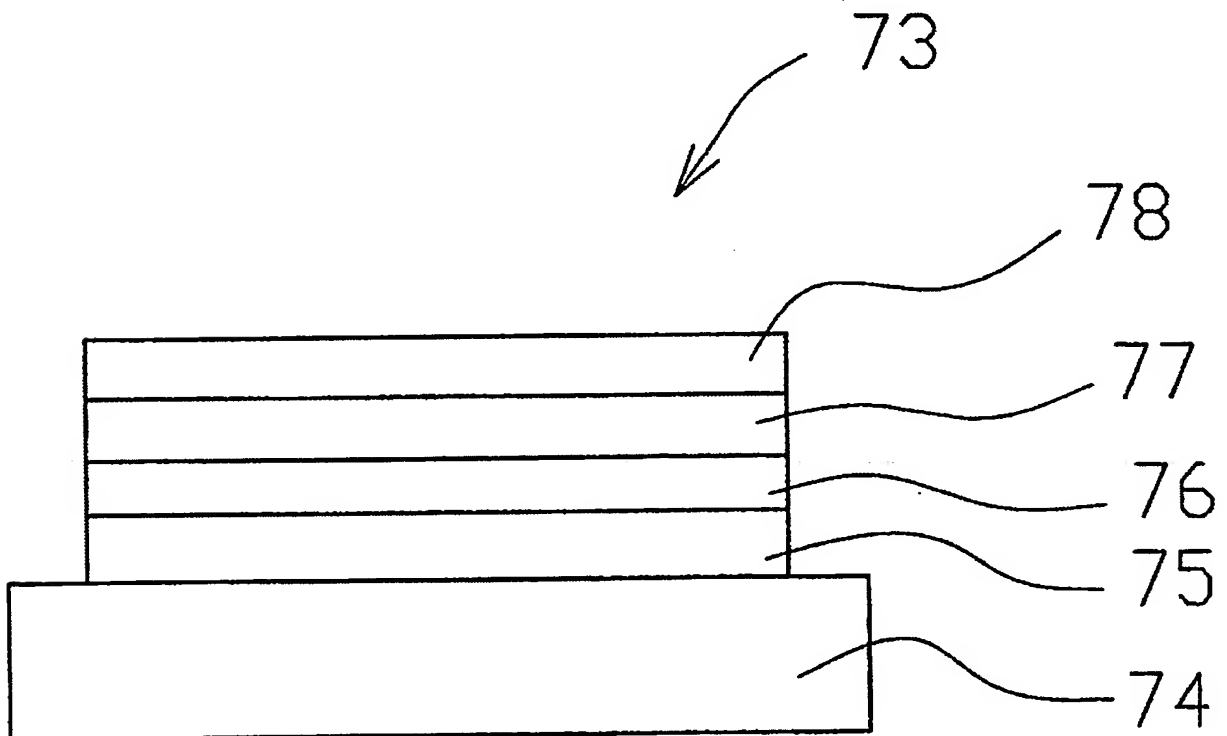
【図 11】



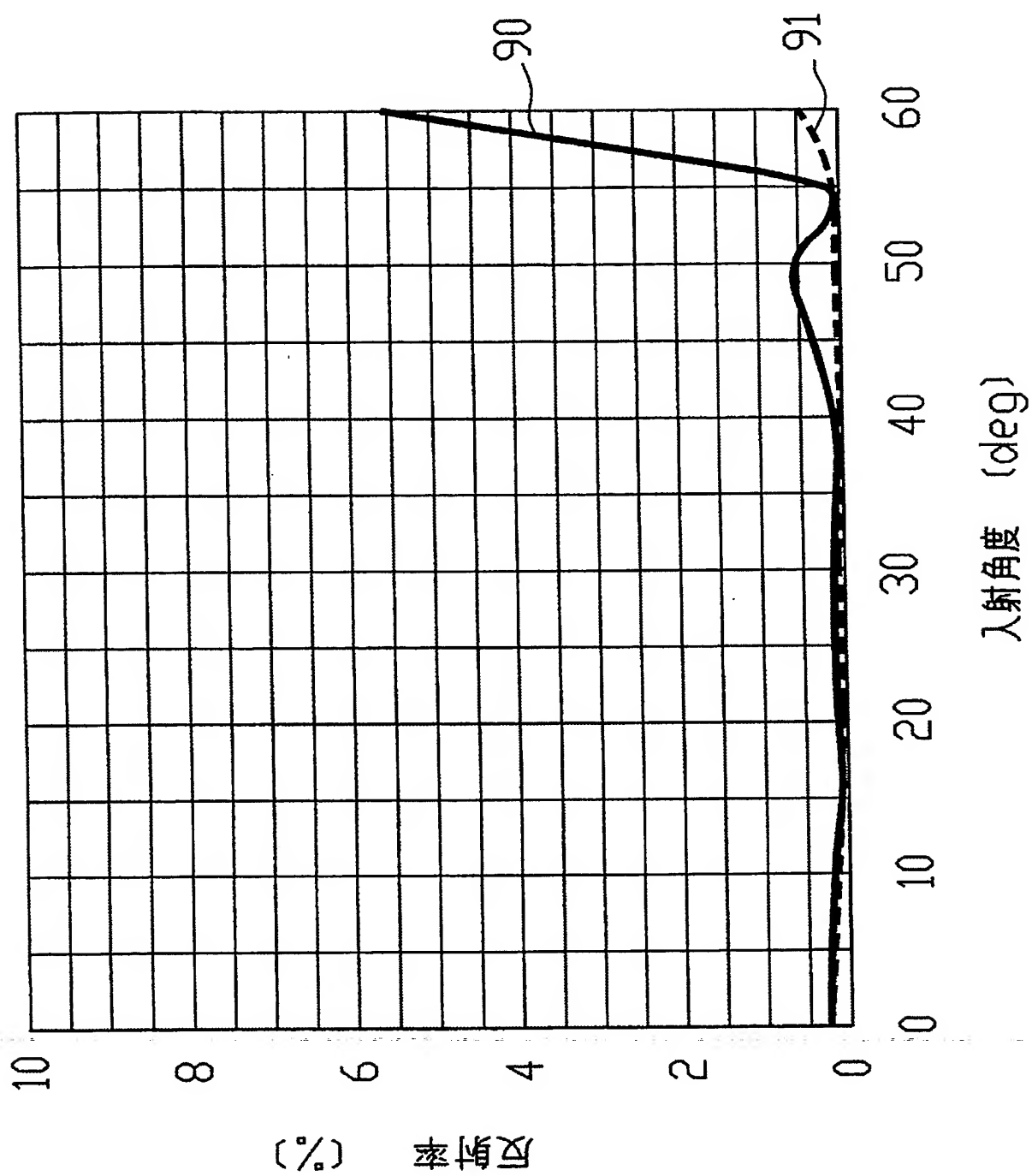
【図 12】



【図 13】



【図 14】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 液浸法を適用した場合に、投影光学系の先端部が液体によって浸食されない光学素子を提供する。

【解決手段】 露光ビーム I L でマスク R を照明し、投影光学系 P L を介して前記マスク R のパターンを基板 W 上に転写し、前記基板 W の表面と前記投影光学系 P L との間に所定の液体 7 を介在させた露光装置に使用される光学素子であって、前記投影光学系 P L の前記基板 W 側の透過光学素子 4 の表面に乾式成膜方法によって成膜された第 1 の膜と、前記第 1 の膜の表面に湿式成膜方法によって酸化物膜が成膜された第 2 の膜とを備える。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 4 - 0 4 2 7 5 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 4 1 1 2]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 9 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区丸の内 3 丁目 2 番 3 号

氏 名

株式会社ニコン